



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 44 213.4

Anmeldetag: 23. September 2002

Anmelder/Inhaber: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Homo-,
Copolymeren und/oder Blockcopolymeren
mit Metallocenen mit einer Donor-Akzeptor-
Wechselwirkung nach der lebenden Polymeri-
sation

IPC: C 08 F, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 03. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Jerofsky'.

Jerofsky

**Verfahren zur Herstellung von Homo-, Copolymeren und/oder
Blockcopolymeren mit Metallocenen mit einer Donor-Akzeptor-
Wechselwirkung nach der lebenden Polymerisation**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Homo- und/oder Blockcopolymeren aus 1-Olefinen nach der lebenden Polymerisation, die Verwendung der erhaltenen Homo- und/oder Blockcopolymeren zur Herstellung von hochwertigen Werkstoffen sowie die Polymere die aus diesen Homo- und/oder Blockcopolymeren entstanden sind.

10

Es besteht ein großer Bedarf an Polymeren aus 1-Olefinen, die durch eine lebende Polymerisation hergestellt werden, da die lebende Polymerisation eine wertvolle Methode zur Darstellung maßgeschneiderter Polymere ist, die durch andere herkömmliche Verfahren nicht zugänglich sind.

15

In EP-A 206 753 wurde erstmals das Verfahren der lebenden Polymerisation mit einem Vanadin Ziegler/Natta- Katalysator bei -78°C von Y. Doi et al. beschrieben.

20

In EP-A 1 209 171, EP-A 634 429, US-A 5 391 629, WO 01/55231 sowie in J. Amer.Chem. Soc. 2002, 124, 3327-3336, Chem. Letters 2001, 576 sowie Angew. Chem 2002, 114, 2361 wurden Verfahren offenbart, die es ermöglichen durch Einsatz bestimmter Katalysatoren die Polymerisationstemperatur zu erhöhen.

25

In WO 98/01455 und WO 98/45339 werden Verfahren zur Herstellung von Homo- und Copolymerisaten mit Hilfe von Übergangsmetallverbindungen, die eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung besitzen, beschrieben. Allerdings werden diese Verfahren mit Katalysatoren und bei Temperaturen durchgeführt, die eine lebende Polymerisation verhindern. Die Länge der Polymerketten ist bei dem im Stand der Technik beschriebenen Verfahren nicht einfach zu steuern. Auch über die Bildung von sequenzartigen Blockcopolymeren vom Typ isotaktisches Polypropylen (iPP),

30

ataktisches Polypropylen (aPP) oder Ethylen-Propylen- Propen-Ethylen-Copolymere (EPM-EP) ist berichtet worden. Aber für diese Blockcopolymeren, die möglicherweise aus dem Wechsel zwischen verbrückter und unverbrückter Donor-Akzeptor-Struktur resultieren, existieren keine einfachen Möglichkeiten zur Kontrolle oder Steuerung der Blocklänge und keine Möglichkeit zur gezielten Darstellung von 2- oder 3-Blockcopolymeren.

Nachteilig an dem im Stand der Technik beschriebenen Verfahren ist der Einsatz von Katalysatoren, die technisch unattraktive Versuchsbedingungen erfordern. Ein Hauptproblem stellen die erforderlichen sehr tiefen Polymerisationstemperaturen zwischen -70° und -50°C dar. Die Polymerisation wird dadurch zu langsam und das Verfahren unwirtschaftlich. Die erreichten Polymerisationsgrade und somit die endgültigen Molmassen sind bei diesen Verfahren unzureichend.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher ein Verfahren zur Herstellung von Homo-, Copolymeren und/oder Blockcopolymeren bereitzustellen, die die lebende Polymerisation von 1-Olefinen ermöglichen, die bei höheren Temperaturen einsetzbar sind und in kurzen Polymerisationszeiten zu hohen Molmassen führen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Homo-, Copolymeren und/oder Blockcopolymeren aus einem oder mehreren 1-Olefinen, wobei

- a) Übergangsmetallverbindungen mit einem Fluorenylliganden, wenigstens einem weiteren Liganden und mindestens einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den Liganden oder Reaktionsprodukte dieser Übergangsmetallverbindungen mit Cokatalysatoren eingesetzt werden,
- b) die Polymerisation im Temperaturbereich von -40° bis $+15^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wird und

- c) zur Bildung von Blockcopolymeren die Monomere nacheinander d.h. sukzessive zugegeben werden.

5 Vorteilhaft werden Übergangsmetallverbindungen im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt bei denen der zweite Ligand ein Cyclopentadienylligand ist.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Blockcopolymere vorteilhaft aus einem oder mehreren polaren oder unpolaren Monomeren aufgebaut.

10 Vorteilhaft werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Homo- und/oder Copolymere mit einer molekularen Uneinheitlichkeit M_w/M_n zwischen 1 bis 2 hergestellt.

15 Vorteilhaft werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren 2-Block-Copolymere hergestellt.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es 3-Block-Copolymere sowie Multi-Block-Copolymere herzustellen.

20 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können durch Zugabe von Abbruchreagenzien endfunktionalisierte Homo-, Copolymere und/oder Blockcopolymere hergestellt werden.

25 Ein weiter Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit bimodalen Molmassenverteilungen, wobei in dem erfindungsgemäßen Verfahren eine weitere Übergangsmetallverbindung mit oder ohne Donor-Akzeptor-Wechselwirkung eingesetzt wird und die Differenz der beiden Molmassen durch die Zeitdauer variiert werden kann, bei der im Temperaturbereich des erfindungsgemäßen Verfahrens polymerisiert wird.

30 Vorteilhaft werden die Homo- und/oder Blockcopolymere nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Compoundierung von Polymeren verwendet.

Die Blockcopolymeren aus dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorteilhaft zur Herstellung von elastifizierten, schlagzähen Thermoplasten verwendet.

- 5 Die Blockcopolymeren aus dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorteilhaft zur Herstellung von Kautschuken mit hoher Rohfestigkeit verwendet.

10 Vorteilhaft werden die Homo-, Copolymere und/oder Blockcopolymere aus dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Elastomeren (TPE) mit einer Schmelztemperatur die größer als +60°C und einer Glasübergangstemperatur die kleiner als +10°C verwendet.

15 Ein weiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die aus dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Homopolymere, statistische oder alternierende Copolymere sowie sequenzierte Copolymere.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind außerdem die aus dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Blockcopolymere.

20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die aus dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen endfunktionalisierten Homo-, Copolymere und Blockcopolymere.

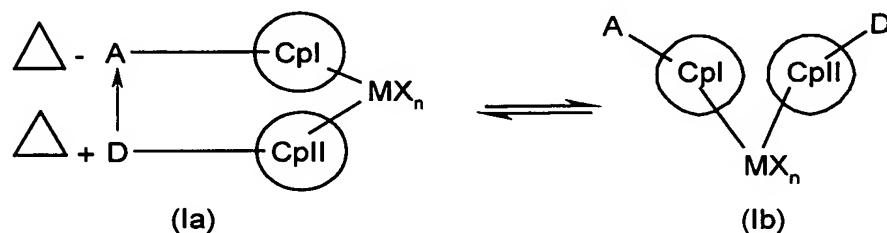
25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Polymere, in denen zur Herstellung die Homo-, Copolymere und/oder Blockcopolymere aus dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

30 Als Übergangsmetallverbindungen mit mindestens einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung eignen sich die in den Anmeldungen WO-A-98/01455, WO-A-98/45339, WO-A-98/01483, WO-A-98/01484, WO-A-98/01485, WO-A-98/01486 und WO-A-98/01487 beschriebenen Übergangsmetallverbindungen mit Donor-Akzeptor-Wechsel-

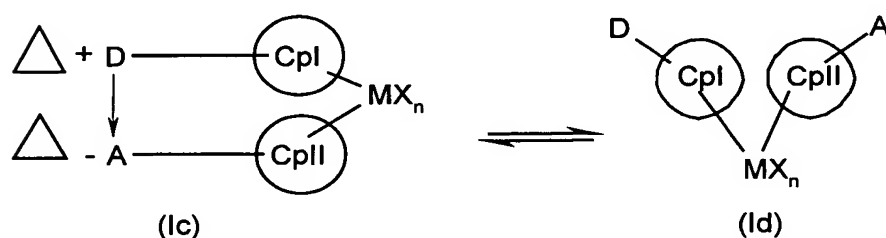
wirkung, dadurch gekennzeichnet, dass diese Übergangsmetallverbindungen einen Fluorenyl-Liganden besitzen.

Insbesondere eignen sich Übergangsmetallverbindungen der Formeln

5



(I),



in der ein Cp-Ligand von

Cpl oder CplII ein Fluorenyl- oder substituierter Fluorenylligand ist und der andere Ligand das gleiche oder ein anderes Carbanion mit einer Cyclopentadienyl-haltigen Struktur darstellt, wobei sowohl im Fluorenylliganden als auch im anderen Liganden eines bis alle H-Atome durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe von linearem oder verzweigtem C₁-C₂₀-Alkyl, das 1-fach bis vollständig durch Halogen, Phenyl, Vinyl, C₆-C₁₂-Aryl, Halogenaryl mit 6 bis 12 C-Atomen, Organometall-Substituenten, wie Silyl, Trimethylsilyl, Ferrocenyl sowie 1- oder 2-fach durch D und A substituiert sein können.

D ein Donoratom bedeutet, das zusätzlich Substituenten tragen kann und das in seinem jeweiligen Bindungszustand mindestens über ein freies Elektronenpaar verfügt,

A ein Akzeptoratom bedeutet, das zusätzlich Substituenten tragen kann und das in seinem jeweiligen Bindungszustand eine Elektronenpaar-Lücke aufweist,

5 wobei D und A durch eine reversible koordinative Bindung derart verknüpft sind, dass die Donorgruppe eine positive (Teil)Ladung und die Akzeptorgruppe eine negative (Teil)Ladung annehmen,

10 M für ein Metall der Gruppen 3-7 des Periodensystems der Elemente nach IUPAC (1985) einschließlich der Lanthaniden und Actiniden steht,

X ein Anionäquivalent bedeutet und

15 n in Abhängigkeit von der Ladung von M die Zahl Null, Eins, Zwei, Drei oder Vier bedeutet.

20 Eines der CpI und CpII Liganden muss ein Fluorenyl- oder substituiertes Fluorenyl-Anion sein. Der andere Ligand besitzt bevorzugt ein Cyclopentadienyl-haltiges Gerüst, wobei Liganden ausgewählt aus der Gruppe von Cyclopentadien, substituiertem Cyclopentadien, Inden, substituiertem Inden, Fluoren und substituiertem Fluoren bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind als andere Liganden das Cyclopentadienyl- und substituierte Cyclopentadienylanionen.

25 Als Substituentenanzahl für CpI und CpII seien 1 bis 4 Substituenten je Cyclopentadien-, bzw. ankondensiertem Benzolring genannt. Diese Substituenten können C₁-C₂₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl oder iso-Butyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Eicosyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy oder iso-Butoxy, Hexoxy, Octyloxy, Decyloxy, Dodecyloxy, Hexadecyloxy, Octadecyloxy, Eicosyloxy, Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, C₆-C₁₂-Aryl, wie Phenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, wie Toly, Ethylphenyl, (i-)Propylphenyl, (i-)Butylphenyl, tert.-Butylphenyl, Xyl, Halogenphenyl, wie Fluor-,

30

Chlor-, Bromphenyl, Difluorphenyl, Trifluorphenyl, Tetrafluorphenyl, Pentafluorphenyl, Pentachlorphenyl, Naphthyl oder Biphenyl, Triorganyl-silyl, wie Trimethylsilyl (TMS), Triorganylstannyl, Ferrocenyl sowie D bzw. A, wie oben definiert, sein. Zwei dieser Substituenten können ihrerseits verknüpft sein, und auf diese Weise einen Ring ausbilden, - so z.B. als Propan(1,3)diyl-Einheit einen 5-Ring, oder als Butan(1,4)diyl-Einheit einen 6-Ring. Ankondensierte aromatische Ringe können ferner teilweise oder vollständig hydriert sein, so dass lediglich die Doppelbindung bestehen bleibt, an der sowohl der ankondensierte Ring als auch der Cyclopentadienring Anteil haben. Weiterhin können Benzolringe, wie im Inden oder Fluoren, einen oder zwei ankondensierte weitere Benzolringe enthalten. Der Cyclopentadien- bzw. Cyclopentadienylring sowie der ankondensierte Benzolring können zusätzlich gemeinsam einen weiteren Benzolring, der an beide Systeme ankondensiert ist, enthalten. Solche Cyclopentadiengerüste sind in Form ihrer Anionen ausgezeichnete Liganden für Übergangsmetalle, wobei jedes Cyclopentadienyl-Carbanion der genannten, gegebenenfalls substituierten Form eine positive Ladung des Zentralmetalls im Komplex kompensiert.

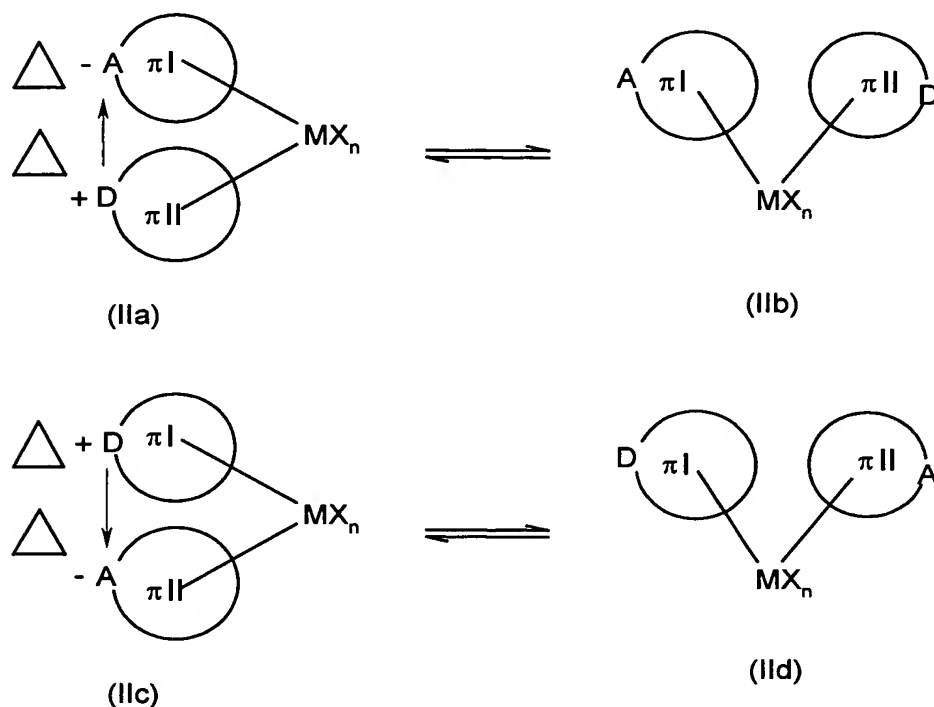
Einzelbeispiele für solche Carbanionen sind: Cyclopentadienyl, Methyl-cyclopentadienyl, 1,2-Dimethyl-cyclopentadienyl, 1,3-Dimethyl-cyclopentadienyl, Indenyl, 2-Methyl-indenyl, 4,7-Dimethyl-indenyl, 2,4,7-Trimethyl-indenyl, Phenylindenyl, 1,2-Diethyl-cyclopentadienyl, Tetramethyl-cyclopentadienyl, Ethyl-cyclopentadienyl, n-Butyl-cyclopentadienyl, n-Octyl-cyclopentadienyl, β -Phenylpropyl-cyclopentadienyl, Tetrahydroindenyl, Propyl-cyclopentadienyl, t-Butyl-cyclopentadienyl, Benzyl-cyclopentadienyl, Diphenylmethyl-cyclopentadienyl, Trimethylgermyl-cyclopentadienyl, Trimethylstannyl-cyclopentadienyl, Trifluormethyl-cyclopentadienyl, Trimethylsilyl-cyclopentadienyl, Pentamethylcyclopentadienyl, Fluorenyl, Tetrahydro- bzw. Octahydro-fluorenyl, am Sechsring benzoanellierte Fluorenyle und Indenyle, N,N-Dimethylamino-cyclopentadienyl, Dimethylphosphino-cyclopentadienyl, Methoxycyclopentadienyl, Trimethylsiloxy-cyclopentadienyl, Dimethylboranyl-cyclopentadienyl, (N,N-Dimethylaminomethyl)-cyclopentadienyl.

Der Index n nimmt in Abhängigkeit von der Ladung von M den Wert Null, Eins, Zwei, Drei oder Vier, bevorzugt Null, Eins oder Zwei an. Die oben genannten Metalle der Gruppen 3-7 können nämlich, unter anderem abhängig von ihrer Zugehörigkeit zu den Nebengruppen, Wertigkeiten/Ladungen von Zwei bis Sechs, bevorzugt Zwei bis Vier annehmen, von denen durch die Carbanionen der Metallocen-Verbindung jeweils zwei kompensiert werden. Im Falle von La^{3+} nimmt demnach der Index n den Wert Eins und im Falle von Zr^{4+} den Wert Zwei an; bei Sm^{2+} wird $n = \text{Null}$.

Für die Herstellung der Verbindungen (I) verweisen wir auf WO-A-98/01455.

10

Weiterhin eignen sich Metallocen-Verbindungen der Formel (II)



(II),

15

in der ein π -System von

πI und πII ein Fluorenyl- oder substituierter Fluorenylligand ist und der andere das gleiche oder ein anderes geladenes oder elektrisch neutrales π -Systeme dar-

stellt, wobei beide Liganden ein- oder zweifach mit ungesättigten oder gesättigten Fünf- oder Sechsringen kondensiert sein können,

5 D ein Donoratom bedeutet, wobei D ein Substituent von $\pi I/\pi II$ oder Teil des π -Systems von $\pi I/\pi II$ ist und das in seinem jeweiligen Bindungszustand mindestens über ein freies Elektronenpaar verfügt,

10 A ein Akzeptoratom bedeutet, wobei A ein Substituent von $\pi I/\pi II$ oder Teil des π -Systems von $\pi I/\pi II$ ist und das in seinem jeweiligen Bindungszustand eine Elektronenpaar-Lücke aufweist ,

wobei D und A durch eine reversible koordinative Bindung derart verknüpft sind, dass die Donorgruppe eine positive (Teil)Ladung und die Akzeptorgruppe eine negative (Teil)Ladung annehmen und wobei mindestens eines von D und A Teil des jeweils
15 zugehörigen π -Systems ist,

wobei D und A ihrerseits Substituenten tragen können,

20 wobei jedes π -System bzw. jedes ankondensierten Ringsystem eines oder mehrere D oder A enthalten kann und

wobei in πI und πII in der nicht kondensierten oder in der kondensierten Form unabhängig voneinander eines bis alle H-Atome des π -Systems durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe von linearem oder verzweigtem C_1 - C_{20} -Alkyl, das
25 1-fach bis vollständig durch Halogen, Phenyl, Vinyl, C_6 - C_{12} -Aryl, Halogenaryl mit 6 bis 12 C-Atomen sowie ein- oder zweifach durch D und A substituiert sein können, so dass die reversible koordinative $D \rightarrow A$ -Bindung (i) zwischen D und A, die beide Teile des jeweiligen π -Systems oder des ankondensierten Ringsystems sind, oder (ii) von denen D oder A Teil des π -Systems oder des ankondensierten Ringsystems und
30 das jeweils andere Substituent des nicht kondensierten π -Systems oder des ankon-

densierten Ringsystems ist oder (iii) sowohl D als auch A solche Substituenten sind, wobei im Falle von (iii) mindestens ein zusätzliches D oder A oder beide Teile des π -Systems oder des ankondensierten Ringsystems ist (sind), ausgebildet wird,

5 M für ein Metall der Gruppen 3-7 des Periodensystems der Elemente nach IUPAC (1985) einschließlich der Lanthaniden und Actiniden steht,

X ein Anionäquivalent bedeutet und

10 n in Abhängigkeit von den Ladungen von M sowie denen von πI und πII die Zahl Null, Eins, Zwei, Drei oder Vier bedeutet.

Erfindungsgemäß ist ein π -System ein substituiertes oder unsubstituiertes Fluorenyl, während das andere ein substituiertes oder nicht substituiertes Ethylen, Allyl, 15 Pentadienyl, Benzyl, Butadien, Benzol, das Cyclopentadienylanion und die sich durch Ersatz mindestens eines C-Atoms durch ein Heteroatom ergebenden Spezies sein kann. Unter den genannten Spezies sind die cyclischen bevorzugt. Besonders bevorzugt ist das Cyclopentadienyl- und das substituierte Cyclopentadienylanion als anderes π -System zum Fluorenyl. Die Art der Koordination solcher Liganden (π - 20 Systeme) zum Metall kann vom σ -Typ oder vom π -Typ sein.

Besonders bevorzugt sind Sandwich-Strukturen, in denen der andere Ligand ausgewählt ist aus der π -Systemgruppe von Cyclopentadienyl (cp), Indenyl (ind) und Fluorenyl (flu).

25

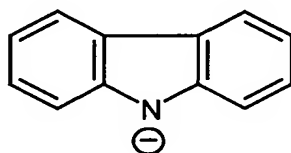
cp-flu

ind-flu

flu-flu

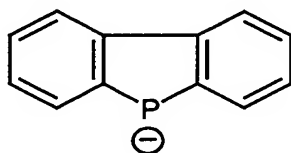
30 Besonders bevorzugt ist die Kombination cp-flu. In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein C-Atom des Fluorenylliganden durch ein Donor-Heteroatom ersetzt, so

dass D Teil des einen π -Systems (flu) und A Substituent des anderen π -Systems ist. Beispiele für solche Heterofluorenyl-Liganden sind etwa das Azafluorenyl-Anion (Carbazolyl)



5

oder das Phosphafluorenyl-Anion (Dibenzophospholyl)



10

Der Index n nimmt in Abhängigkeit von der Ladung von M den Wert Null, Eins, Zwei, Drei oder Vier, bevorzugt Null, Eins oder Zwei an. Die oben genannten Nebengruppenmetalle können nämlich, unter anderem abhängig von ihrer Zugehörigkeit zu den Nebengruppen, Wertigkeiten/Ladungen von Zwei bis Sechs, bevorzugt Zwei bis Vier annehmen, von denen durch die Carbanionen der Metallocen-Verbindung jeweils zwei kompensiert werden. Im Falle von La^{3+} nimmt demnach der Index n den Wert Eins und im Falle von Zr^{4+} den Wert Zwei an; bei Sm^{2+} wird $n = \text{Null}$. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I).

15

Bei der Ausbildung der Metallocen-Struktur gemäß obiger Formel (I) oder (II) wird je eine positive Ladung des Übergangsmetalls M durch je ein Cyclopentadienyl-haltiges Carbanion kompensiert. Noch verbleibende positive Ladungen am Zentralatom M werden durch weitere, zumeist einwertige Anionen X abgesättigt, von denen zwei gleiche oder verschiedene auch miteinander verknüpft sein können (Dianionen $\overset{\curvearrowright}{\text{X}} \text{X}$), beispielsweise einwertig oder zweiwertig negative Reste aus gleichen oder verschiedenen, linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Aminen, Phosphinen, Thioalkoholen, Alkoholen oder Phenolen. Ein-

25

fache Anionen wie CR_3^- , NR_2^- , PR_2^- , OR^- , SR^- usw. können durch gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoff- oder Silan-Brücken verbunden sein, wobei Dianionen entstehen und die Anzahl der Brückenatome 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 betragen kann. Bevorzugt sind 0 bis 4 Brückenatome, besonders bevorzugt 1 oder 2 Brückenatome. Die

5 Brückenatome können außer H-Atomen noch weitere Kohlenwasserstoffsubstituenten R tragen. Beispiele für Brücken zwischen den einfachen Anionen sind etwa $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-(\text{CH}=\text{CH})_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$. Beispiele für X sind: Hydrid, Chlorid, Methyl, Ethyl, Phenyl, Fluorid, Bromid, Iodid, der n-Propylrest, der i-Propylrest, der n-Butylrest, der

10 Amylrest, der i-Amylrest, der Hexylrest, der i-Butylrest, der Heptylrest, der Octylrest, der Nonylrest, der Decylrest, der Cetylrest, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Phenoxy, Dimethylamino, Diethylamino, Methylethylamino, Di-t-Butylamino, Diphenylamino, Diphenylphosphino, Dicyclohexylphosphino, Dimethylphosphino, Methyliden, Ethyliden, Propyliden, das Ethylenglykoldianion. Beispiele für Dianionen

15 sind 1,4-Diphenyl-1,3-butadiendiyl, 3-Methyl-1,3-pentadiendiyl, 1,4-Dibenzyl-1,3-butadiendiyl, 2,4-Hexadiendiyl, 1,3-Pentadiendiyl, 1,4-Ditolyl-1,3-butadiendiyl, 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiendiyl, 1,3-Butadiendiyl. Besonders bevorzugt sind 1,4-Diphenyl-1,3-butadiendiyl, 1,3-Pentadiendiyl, 1,4-Dibenzyl-1,3-butadiendiyl, 2,4-Hexadiendiyl, 3-Methyl-1,3-pentadiendiyl, 1,4-Ditolyl-1,3-butadiendiyl und 1,4-

20 Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiendiyl. Weitere Beispiele für Dianionen sind solche mit Heteroatomen, etwa der Struktur $\text{R}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{---} \end{array}$, $\text{R}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{---} \end{array}$, $\text{R}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{NR} \\ \text{---} \end{array}$ bzw. $\text{R}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{PR} \\ \text{---} \end{array}$, wobei die Brücke die angegebene Bedeutung hat. Besonders bevorzugt sind darüber hinaus zur Ladungskompensation schwach oder nicht koordinierende Anionen oder einfach negativ geladene Anionen vom Typ CpI, CpII, πI oder πII mit den dort beschriebenen

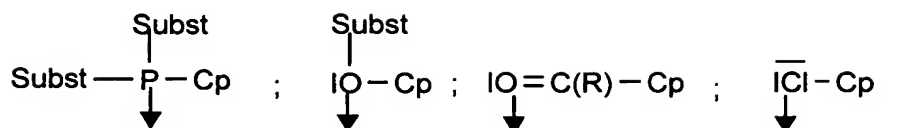
25 Substitutionsmöglichkeiten, die noch zusätzliche D- oder A-Substituenten tragen können.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) können gemäß WO-A-98/45339 hergestellt werden.

Neben der obligatorisch vorhandenen ersten Donor-Akzeptor-Bindung zwischen D und A in den Formeln (I) und (II) können weitere Donor-Akzeptor-Bindungen gebildet werden, wenn zusätzliche D und/oder A als Substituenten der jeweiligen Cyclopentadiensysteme vorliegen. Alle Donor-Akzeptor-Bindungen sind durch ihre oben
5 dargestellte Reversibilität gekennzeichnet. Für den Fall mehrerer D bzw. A können diese verschiedene der genannten Positionen einnehmen. Die Erfindung umfasst demnach sowohl die verbrückten Molekül-Zustände als auch die unverbrückten Zustände. Die Anzahl der D-Gruppen kann gleich oder verschieden zur Anzahl der A-Gruppen sein. In bevorzugter Weise werden die Liganden, insbesondere CpI und CpII über nur
10 eine Donor-Akzeptor-Brücke verknüpft.

Neben den erfindungsgemäßen D/A-Brücken können in den Formeln (I) und (II) auch kovalente Brücken vorliegen. In diesem Falle verstärken die D/A-Brücken die Stereorigidität und die Thermostabilität des Katalysators. Beim Wechsel zwischen
15 geschlossener und geöffneter D/A-Bindung werden Sequenzpolymere mit höherer und niedrigerer Stereoregularität zugänglich. Solche Sequenzen können bei Copolymeren unterschiedliche chemische Zusammensetzungen haben.

Als Donorgruppen kommen in den Formeln (I) und (II) vor allem solche in Frage, bei denen das Donoratom D ein Element der Gruppen 15, 16 oder 17 des Periodensystems der Elemente ist und mindestens ein freies Elektronenpaar besitzt und wobei sich das Donoratom im Falle von Elementen der 15. Gruppe in einem Bindungszustand mit Substituenten befindet und im Falle von Elementen der 16. Gruppe in einem solchen befinden kann; Donoratome der 17. Gruppe tragen keine Substituenten. Dies wird am
20 Beispiel von Phosphor P, Sauerstoff O und Chlor Cl als Donoratome wie folgt verdeutlicht, wobei "Subst." solche genannten Substituenten und "-Cp" die Bindung an das Cyclopentadienyl-haltige Carbanion darstellen, ein Strich mit einem Pfeil, die in Formel (I) oder (II) angegebene Bedeutung einer koordinativen Bindung hat und sonstige Striche vorhandene Elektronenpaare bedeuten:
25



Als Akzeptorgruppen kommen in den Formeln (I) und (II) vor allem solche in Frage, deren Akzeptoratom A ein Element aus der 13. Gruppe des Periodensystems der Elemente (nach IUPAC 1985), wie Bor, Aluminium, Gallium, Indium und Thallium ist und sich in einem Bindungszustand mit Substituenten befindet und eine Elektronenlücke besitzt.

D und A sind durch eine koordinative Bindung, die auch als dative Bindung bezeichnet wird, verknüpft, wobei D eine positive (Teil)Ladung und A eine negative (Teil)Ladung annehmen.

Es wird demnach zwischen dem Donoratom D und der Donorgruppe bzw. zwischen dem Akzeptoratom A und der Akzeptorgruppe unterschieden. Die koordinative Bindung $D \rightarrow A$ wird zwischen dem Donoratom D und dem Akzeptoratom A hergestellt. Die Donorgruppe bedeutet die Einheit aus dem Donoratom D, den gegebenenfalls vorhandenen Substituenten und den vorhandenen Elektronenpaaren; entsprechend bedeutet die Akzeptorgruppe die Einheit aus dem Akzeptoratom A, den Substituenten und der vorhandenen Elektronenlücke.

Donorgruppen sind solche, bei denen das freie Elektronenpaar am N, P, As, Sb, Bi, O, S, Se, Te, F, Cl, Br, I lokalisiert ist; bevorzugt hiervon sind N, P, O, S. Beispielhaft als Donorgruppen seien genannt: $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}-$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}-$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-$, $(\text{CH}_3)_2\text{P}-$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}-$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{P}-$, $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{P}-$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P}-$, $(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}-$, $(\text{Cyclohexyl})_2\text{P}-$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-$, $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}-$, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-$, $(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{P}-$, $((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{P}-$, Methyl enthaltende Phosphinogruppen, $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{CH}_3\text{S}-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-$, $-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{O}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{O}$, $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{-t-butyl}$, in denen N und P je ein freies Elektronenpaar und O und S je zwei freie Elektronenpaare tragen und wobei der doppelt gebundene Sauerstoff über eine Spacergruppe gebunden ist, sowie Systeme,

wie der Pyrrolidonring, wobei die von N verschiedenen Ringglieder ebenfalls als Spacer wirken.

5 Akzeptorgruppen sind solche, bei denen eine Elektronenpaar-Lücke am B, Al, Ga, In oder Tl, bevorzugt B, Al oder Ga vorhanden ist; beispielhaft seien genannt: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-$, $\text{H}_2\text{B}-$, $(\text{Vinyl})_2\text{B}-$, $(\text{Benzyl})_2\text{B}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{Alkyl})\text{B}-$, $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{HB}-$, $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}-$, $(\text{Vinyl})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}-$, $(\text{Benzyl})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}-$, $\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}-$, $(\text{CH}_3\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}-$, $\text{Cl}_2\text{B}-$, $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{B}-$, $\text{Cl}_2\text{Al}-$, $\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Al}-$, $(\text{Alkyl})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Al}-$, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Al}-$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Al}-$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ga}-$, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{Alkyl})\text{Ga}-$, $(\text{CH}_3)_2\text{Ga}-$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Ga}-$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{Ga}$, $(\text{Vinyl})_2\text{Ga}$,
 10 $(\text{CH}_3)_2\text{B}-$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}-$, $(\text{CH}_3)_2\text{Al}-$, $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Al}-$, $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Al}-$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}-$, $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}-$, $(\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Al}-$, $(\text{CH}_3)_2\text{In}-$, $(\text{CH}_3)_3\text{SC}-\text{CH}_2)_2\text{In}-$, $(\text{Cyclopentadienyl})_2\text{In}-$.

15 Substituenten an den Donoratomen N, P, As, Sb, Bi, O, S, Se bzw. Te und an den Akzeptoratomen B, Al, Ga, In bzw. Tl sind beispielsweise: $\text{C}_1\text{-C}_{12}(\text{Cyclo})\text{Alkyl}$, wie Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Cyclopropyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Cyclobutyl, Pentyl, Neopentyl, Cyclopentyl, Hexyl, Cyclohexyl, die isomeren Heptyle, Octyle, Nonyle, Decyle, Undecyle, Dodecyle; die hierzu korrespondierenden $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxy-Gruppen; Vinyl, Butenyl, Allyl; $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -Aryl, wie Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl, Benzyl, die durch Halogen 1 oder 2 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylgruppen, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxygruppen, Sulfonat oder Nitro oder Halogenalkylgruppen, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl-carboxy, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl-carbonyl oder Cyano substituiert sein können (z.B. Perfluorphenyl, m, m'-Bis(trifluormethyl)-phenyl, $\text{Tri}(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-alkyl})\text{silyl}$, $\text{Tri}(\text{C}_6\text{-C}_{12}\text{-aryl})\text{silyl}$ und analoge, dem Fachmann geläufige Substituenten); analoge Aryloxygruppen; Indenyl; Halogen,
 20 wie Fe, Cl, Br und I, 1-Thienyl, disubstituiertes Amino, wie $(\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl})_2\text{amino}$, Diphenylamino, $\text{Tris}(\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-alkyl})\text{-silyl}$, $\text{NaSO}_3\text{-Aryl}$, wie $\text{NaSO}_3\text{-Phenyl}$ und $\text{NaSO}_3\text{-Tolyl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C}-$; aliphatisches und aromatisches $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Silyl}$, dessen Alkylsubstituenten neben den oben genannten zusätzlich Octyl, Decyl, Dodecyl, Stearyl oder Eicosyl sein können und dessen Arylsubstituenten Phenyl, Tolyl, Xyl, Naphthyl oder
 25 Biphenyl sein können; und solche substituierten Silylgruppen, die über $-\text{CH}_2-$ an das Donoratom bzw. das Akzeptoratom gebunden sind, beispielsweise $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2-$,

(C₁-C₁₂-Alkyl)(phenyl)amino, (C₁-C₁₂-Alkyl-naphthyl)-amino, (C₁-C₁₂-Alkylphenyl)₂-amino, C₆-C₁₂-Aryloxy mit den oben genannten Arylgruppen, C₁-C₈-Perfluoralkyl, Perfluorphenyl. Bevorzugte Substituenten sind: C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Toly, C₁-C₆-Alkoxy, C₆-C₁₂-Aryloxy, Vinyl, Allyl, Benzyl, Perfluorphenyl, F, Cl, Br, Di-(C₁-C₆-alkyl)-amino, Diphenylamino.

Weiterhin kommen solche Donor- und Akzeptorgruppen in Frage, die chirale Zentren enthalten oder in denen 2 Substituenten mit dem D- bzw. A-Atom einen Ring bilden.

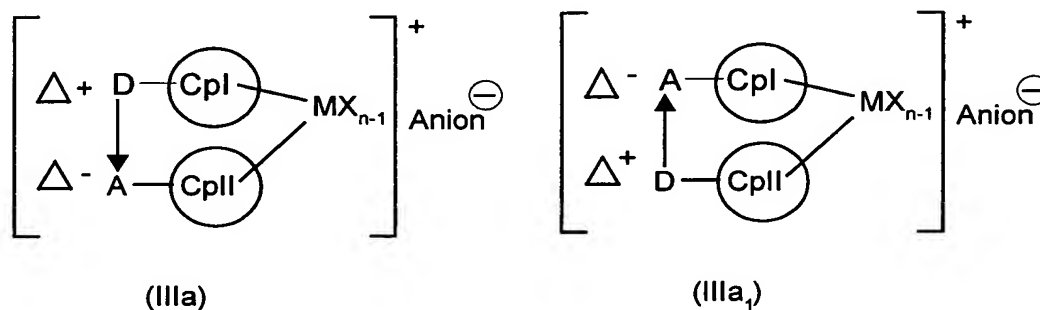
10 Wir verweisen an dieser Stelle ausdrücklich auf die Anmeldungen WO-A-98/01455, WO-A-98/45339, WO-A-98/01483 bis WO-A-98/01487, sowie EP-A-1 041 086 welche gleichzeitig für die Zwecke der US-Patentpraxis als Referenz in die vorliegende Anmeldung aufgenommen werden.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Homo-, Copolymeren oder Blockcopolymerisaten aus einem oder mehreren 1-Olefinen kann in der Gas-, Lösungs-, Masse-, Hochdruck- oder Slurry-Phase bei -40 bis +15°C, bevorzugt im Bereich von -20 bis +15°C und 0,5 bis 5000 bar, bevorzugt 1 bis 3 000 bar und in Gegenwart oder Abwesenheit von gesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffen
20 oder von gesättigten oder aromatischen Halogenkohlenwasserstoffen durchgeführt werden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit bimodaler Molmassenverteilung. Hierfür wird zu dem Verfahren mit den erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen eine weitere Übergangsmetallverbindung mit oder ohne einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung gegeben. Durch die
25 zwei im Reaktionsgemisch vorhandenen Übergangsmetallverbindungen entstehen 2 Polymere mit unterschiedlichen Molmassen. Durch die Wahl der jeweiligen Übergangsmetallverbindungen kann im resultierenden Polymer gezielt ein bestimmtes Molmassenverhältnis der beiden Polymere zueinander eingestellt werden. Die Einsatzmenge der erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindungen beträgt 1 mol bezogen
30 auf einen Bereich von 10¹ bis 10¹² mol aller eingesetzten Monomere, wobei weiterhin

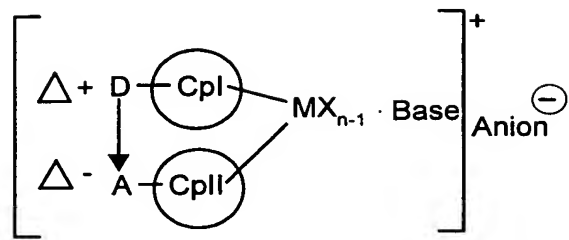
in Gegenwart von Cokatalysatoren, wie Lewis-Säuren, Brönstedt-Säuren oder Pearson-Säuren oder zusätzlich in Gegenwart von Lewis-Basen gearbeitet werden kann.

- 5 Solche Lewis-Säuren sind beispielsweise Borane oder Alane, wie Aluminiumalkyle, Aluminiumhalogenide, Aluminiumalkoholate, Aluminoxane, Bororganyle, Borhalogenide, Borsäureester, Boroxane oder Bor- bzw. Aluminium-Verbindungen, die sowohl Halogenid- als auch Alkyl- bzw. Aryl- oder Alkoholat-Substituenten enthalten, sowie Mischungen davon oder das Triphenylmethyl-Kation. Besonders bevorzugt sind Aluminoxane oder Mischungen von Aluminium-haltigen Lewis-Säuren mit Wasser.
- 10 Alle Säuren wirken nach heutigen Erkenntnissen als ionisierende Agentien, die ein Metalloceniumkation ausbilden, das durch ein sperriges, schlecht koordinierendes Anion ladungskompensiert wird.

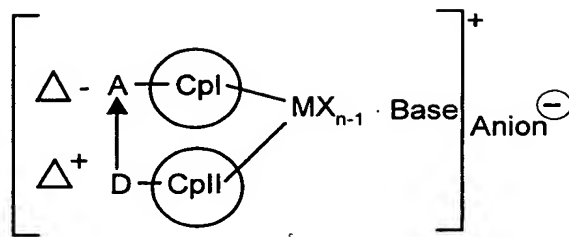
- 15 Im erfindungsgemäßen Verfahren können weiterhin die Reaktionsprodukte solcher ionisierender Agentien mit den Übergangsmetallverbindungen der allgemeinen Formel (I) oder (II) zur Herstellung der erfindungsgemäßen Homo- und/oder Blockcopolymeren eingesetzt werden. Sie lassen sich durch die allgemeinen Formeln (III) oder (IV) beschreiben



oder

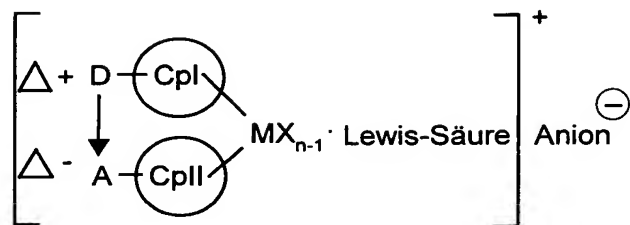


(IIIb)

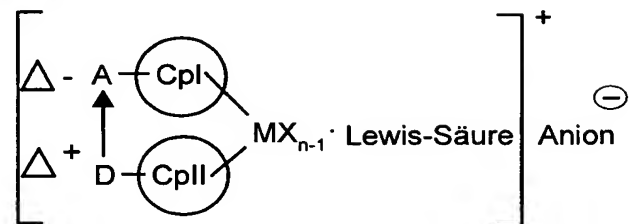


(IIIb₁)

oder

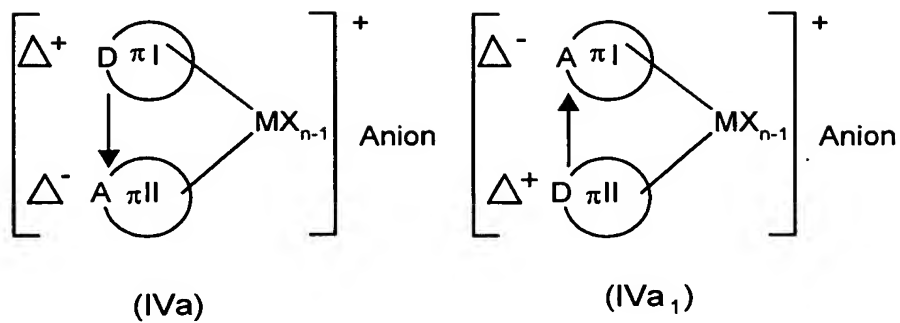


(IIIc)

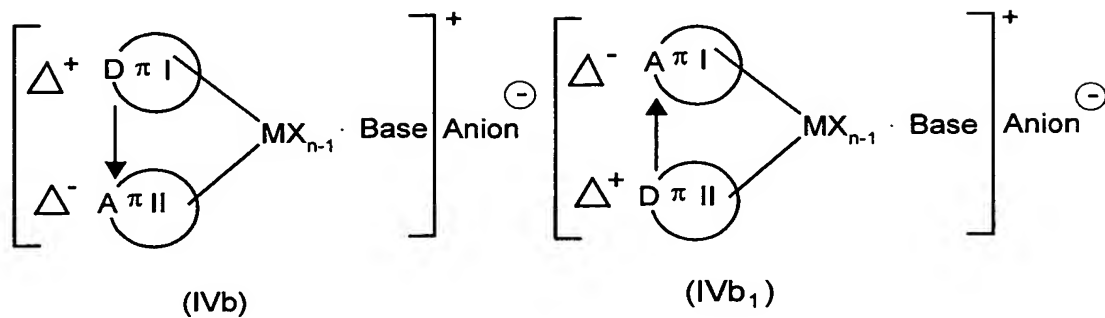


(IIIc₁)

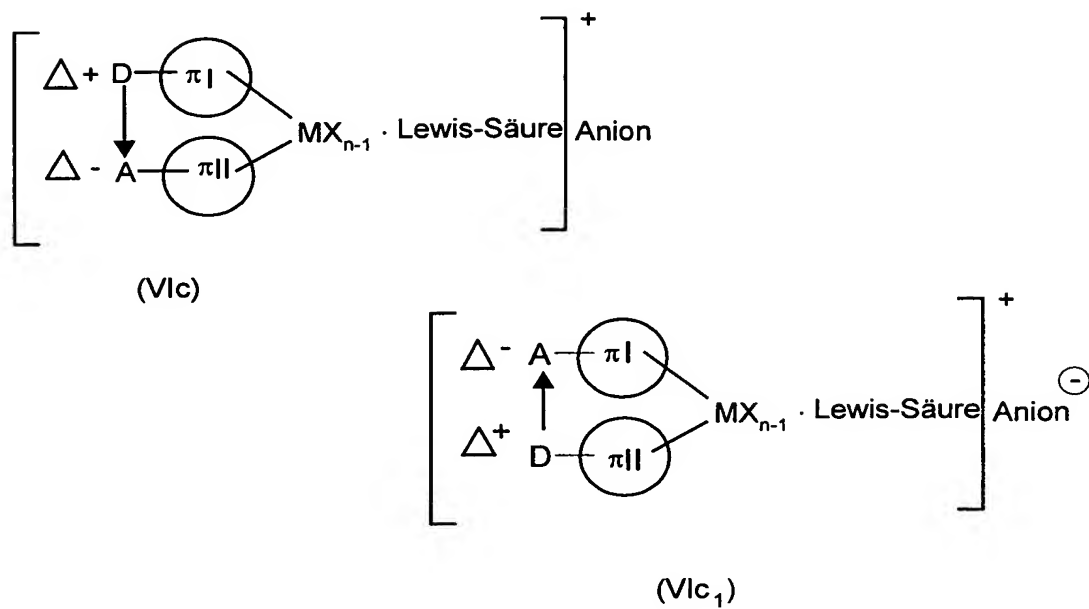
bzw.



oder



oder

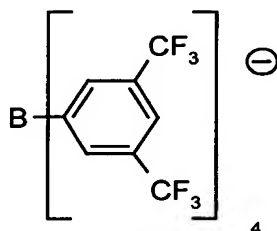


Anion für das gesamte sperrige, schlecht koordinierende Anion und Base für eine Lewis-Base stehen.

Die erfindungsgemäßen Übergangsmetall-Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) oder (IV) können sowohl in monomerer, dimerer als auch in oligomerer Form vorliegen.

Beispiele für solche schlecht koordinierenden Anionen sind z.B.

$B(C_6H_5)_4^\ominus$, $B(C_6F_5)_4^\ominus$, $B(CH_3)(C_6F_5)_3^\ominus$,



oder Sulfonate, wie Tosylat oder Triflat, Tetrafluorborate, Hexafluorophosphate oder -antimonate, Perchlorate, sowie voluminöse Cluster-Molekülanionen vom Typ der Carborane, beispielsweise $C_2B_9H_{12}^\ominus$ oder $CB_{11}H_{12}^\ominus$ sowie substituierte oder unsubstituierte Cyclopentadienyl-, Indenyl- und Fluorenyl-Anionen. Als Substituenten kommen solche in Frage, die auch für CpI und CpII beschrieben wurden. Beim Vorliegen solcher Anionen können π -Komplex-Verbindungen auch bei Abwesenheit von Aluminoxan als hochwirksame Polymerisationskatalysatoren wirken. Das ist vor allem dann der Fall, wenn ein X-Ligand eine Alkyl- oder Benzylgruppe darstellt. Es kann aber auch vorteilhaft sein, solche π -Komplexe mit voluminösen Anionen in Kombination mit Aluminiumalkylen, wie $(CH_3)_3Al$, $(C_2H_5)_3Al$, $(n\text{-}i\text{-Propyl})_3Al$, $(n\text{-}t\text{-Butyl})_3Al$, $(i\text{-Butyl})_3Al$, die isomeren Pentyl-, Hexyl- oder Octyl-Aluminiumalkyle, oder Lithiumalkylen, wie Methyl-Li, Benzyl-Li, Butyl-Li oder den entsprechenden Mg-organischen Verbindungen, wie Grignard-Verbindungen oder Zn-Organen, einzusetzen. Solche Metallalkyle übertragen einerseits Alkylgruppen auf das Zentralmetall, andererseits fangen sie Wasser oder Katalysatorgifte aus dem Reaktionsmedium bzw.

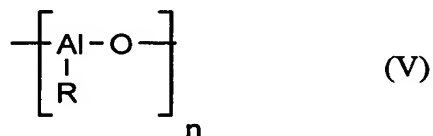
Monomer bei Polymerisationsreaktionen ab. Beispiele für Aluminium- oder Borverbindungen, von denen solche Anionen abgeleitet werden können, sind:

- Triethylammonium-tetraphenylborat,
- 5 Tripropylammonium-tetraphenylborat,
- Tri(n-butyl)ammonium-tetraphenylborat,
- Tri(t-butyl)ammonium-tetraphenylborat,
- N,N-Dimethylanilinium-tetraphenylborat,
- N,N-Diethylanilinium-tetraphenylborat,
- 10 N,N-Dimethyl(2,4,6-trimethylanilinium)tetraphenylborat,
- Trimethylammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
- Triethylammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
- Tripropylammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
- Tri(n-butyl)ammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
- 15 Tri(sec-butyl)ammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
- N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
- N,N-Diethylanilinium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
- N,N-Dimethyl(2,4,5-trimethylanilinium)-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
- Trimethylammonium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borat,
- 20 Triethylammonium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borat,
- Tripropylammonium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borat,
- Tri(n-butyl)ammonium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borat,
- Dimethyl(t-butyl)ammonium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borat,
- N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borat,
- 25 N,N-Diethylanilinium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borat,
- N,N-Dimethyl-(2,4,6-trimethylanilinium)-tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borat;
- Dialkylammonium-Salze, wie:
- Di-(i-propyl)ammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat und
- Dicyclohexylammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat;
- 30 Tri-substituierte Phosphonium-Salze, wie:
- Triphenylphosphonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,

Tri(o-tolyl)phosphonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Tri(2,6-dimethylphenyl)phosphonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Tritolylmethyl-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Triphenylmethyl-tetraphenylborat (Trityl-tetraphenylborat),
 5 Trityl-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Silber-tetrafluorborat,
 Tris(pentafluorophenyl)boran,
 Tris(trifluormethyl)boran sowie die analogen Aluminium-Verbindungen.

10 Die erfindungsgemäßen Übergangsmetall-Verbindungen bzw. Metallocen-Verbindungen können isoliert als Reinstoffe zur (Co)Polymerisation eingesetzt werden. Es ist aber auch möglich, sie "in situ" im (Co)Polymerisationsreaktor in einer dem Fachmann bekannten Weise zu erzeugen und zu verwenden.

15 Weitere Cokatalysatoren sind beispielsweise Aluminoxanverbindungen. Darunter werden solche der Formel (V)



20 verstanden, in der

R für C₁-C₂₀-Alkyl, C₆-C₁₂-Aryl oder Benzyl steht und

n eine Zahl von 1 bis 50, bevorzugt 10 bis 35 bedeutet.

25

Es ist ebenso möglich, ein Gemisch verschiedener Aluminoxane oder ein Gemisch von deren Vorläufern (Aluminiumalkyle oder Alkylaluminiumhalogenide) in Kombination mit Wasser (in gasförmiger, flüssiger, fester oder gebundener Form, etwa als Kristallwasser) einzusetzen. Das Wasser kann auch als (Rest)Feuchte des Polymerisations-

mediums, des Monomers oder eines Trägers wie Silikagel oder Alumosilikat zugeführt werden.

Die aus der eckigen Klammer von Formel (V) herausragenden Bindungen enthalten als
5 Endgruppen des oligomeren Aluminoxans R-Gruppen oder AlR_2 -Gruppen oder HO-Gruppen. Solche Aluminoxane liegen in der Regel als Gemisch mehrerer von ihnen mit unterschiedlicher Kettenlänge vor. Die Feinuntersuchung hat auch Aluminoxane mit ringförmiger oder käfigartiger Struktur ergeben. Aluminoxane sind marktgängige Verbindungen. Im speziellen Fall von $\text{R} = \text{CH}_3$ wird von Methylaluminoxanen (MAO)
10 gesprochen.

Die Übergangsmetallverbindung/Übergangsmetallverbindungen und/oder der Cokatalysator/die Cokatalysatoren können sowohl als solche in homogener Form als auch
15 einzeln oder gemeinsam in heterogener Form auf Trägern eingesetzt werden. Das Trägermaterial kann hierbei anorganischer oder organischer Natur sein, wie Kieselgel, B_2O_3 , Al_2O_3 , MgCl_2 , Cellulosederivate, Stärke und Polymere oder auch Schichtsilikate, wie Montmorillonite.

Trägermaterialien werden vorzugsweise thermisch und/oder chemisch vorbehandelt um
20 den Wassergehalt bzw. die OH-Gruppenkonzentration definiert einzustellen oder möglichst niedrig zu halten. Eine chemische Vorbehandlung kann z.B. in der Umsetzung des Trägers mit Aluminiumalkyl bestehen. Anorganische Träger werden häufig vor Verwendung auf 100°C bis 1000°C während 1 bis 100 Stunden erhitzt. Die Oberfläche solcher anorganischer Träger, insbesondere von Silica (SiO_2), liegt zwischen 10 und
25 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise zwischen 100 und $800 \text{ m}^2/\text{g}$. Der Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,1 und 500 Mikrometer (μ), vorzugsweise zwischen 10 und 200μ .

Das Verhältnis von Cokatalysator zu Katalysator liegt im Bereich $\leq 100\,000:1$, bevorzugt $\leq 10\,000:1$, besonders bevorzugt $\leq 1\,000:1$, ganz besonders bevorzugt
30 $\leq 300:1$.

Durch Homo- oder Blockcopolymerisation umzusetzende i-Olefine und Cycloolefine sind beispielsweise Ethylen, Propylen, Buten-1, i-Buten, Penten-1, Hexen-1, Octen-1, 3-Methyl-buten-1, 4-Methyl-penten-1-, 4-Methyl-hexen-1.

5 Die Lösungsphase bzw. die Slurry-Phase kann aus den Comonomeren allein, d.h. ohne Verwendung eines zusätzlichen Lösungsmittels, gebildet werden. Für den Fall, dass ein Lösungsmittel mitverwendet wird, kommen hierfür inerte Lösungsmittel, beispielsweise aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, Benzin- bzw. Dieselölfractionen (gegebenenfalls nach einer Hydrierung), Toluol, Chlorbenzol, o-
10 Dichlorbenzol oder Chlornaphthalin in Frage. Bei Lösungsmitteln mit niedrigem Siedepunkt kann durch Anlegen eines ausreichenden Reaktionsdruckes für die Einhaltung der flüssigen Phase gesorgt werden; solche Zusammenhänge sind dem Fachmann bekannt. Erfindungsgemäß wird in einem oder mehreren Reaktoren oder Reaktionszonen, z.B. in Reaktorkaskaden, gearbeitet, wobei unter verschiedenen
15 Polymerisationsbedingungen gearbeitet werden kann. Es handelt sich dabei um Hochdruckverfahren in Autoklaven oder Rohrreaktoren, um Lösungsverfahren als auch um Polymerisation in Masse, um Verfahren in der Slurry-Phase in Rührreaktoren oder Schlaufenreaktoren sowie um Verfahren in der Gas-Phase, wobei die Drücke für die Slurry-, Lösungs- und Gas-Phase nicht über 100 bar hinausgehen. Solche Polymerisa-
20 tionen können auch in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt werden. Alle diese Verfahren sind lange bekannt und dem Fachmann geläufig.

Die sogenannte „lebende Polymerisation“ mittels anionischer Initiatoren ist für die Monomere Butadien und Styrol ein gut etabliertes Polymerisationsverfahren zur
25 Herstellung von maßgeschneiderten Blockcopolymeren.

Das charakteristische Haupt-Merkmal der erfindungsgemäßen „lebenden Polymerisation“ liegt darin, dass die einmal gestartete Polymerkette ständig weiter wächst solange noch Monomer vorhanden ist. Das Molekulargewicht des Polymers wächst
30 daher mit der Polymerisationszeit ebenso wie die Ausbeute. Wenn alle Ketten gleichzeitig gestartet werden und alle gleich schnell wachsen ist die

Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n eng, d.h. < 2 und kann im Idealfall den Wert 1 erreichen.

5 Bei den mit Ziegler/Natta-Katalysatoren polymerisierten Monomeren Ethylen, Propylen und homologe 1-Olefine verhindern Übertragungs- und Abbruchreaktionen die lebende Polymerisation.

10 Die Molmasse eines Polymers, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wird, kann man einfach mittels der Polymerisationszeit einstellen. Je länger die gewählte Polymerisationszeit desto länger sind die gebildeten Makromoleküle und damit die Molmasse des Polymers. Als Maß für die Molmasse verwendet man üblicherweise die sogenannte Grenzviskosität $[\eta]$. Die Molmasse kann auch durch Gelpermeations-Chromatographie (GPC) ermittelt werden.

15 Da im Fall der lebenden Polymerisation das Makromolekül immer weiter wächst, kann man nach Erreichen der gewünschten Molekülgröße einfach durch sukzessive Zugabe anderer Monomere einen oder mehrere chemisch verschiedene Blöcke im selben Makromolekül erzeugen.

20 Die einzelnen Blöcke können Homopolymere oder Copolymere sein, d.h. sie können aus einem oder mehreren Monomeren aufgebaut sein.

Die Copolymerblöcke können statistisch, alternierend oder sequenzartig strukturiert sein.

25

Im Fall der Homopolymerblöcke aus einem 1-Olefin mit mindestens 3 C-Atomen, können die Olefin-Einheiten ataktisch, isotaktisch oder syndiotaktisch verknüpft sein.

30 In Abhängigkeit von der Natur dieser Blöcke können sehr verschiedene Phasen und damit Materialeigenschaften in ein und demselben Material kombiniert werden. Häufig sind die einzelnen Materialien nicht miteinander verträglich, so dass man das

Eigenschaftsprofil nicht einfach durch Zusammenmischen der Einzelkomponenten A und B erreichen kann. Es findet Entmischung statt. Durch Zugabe eines 2-Blockcopolymers A-B werden A und B mischbar. Das Blockcopolymer wirkt als wertvoller „Verträglichmacher“ (compatibilizer).

5

Insbesondere sind solche 2-Blockcopolymere von Interesse, bei denen der eine Block eine (teil-)kristalline oder amorphe harte Phase ausbildet, während die Natur des anderen Blocks zu einer amorphen weichen Phase führt. In einem solchen Fall werden Thermoplaste mit Kautschuken kompatibel. Die Compoundierung liefert hochwertige Werkstoffe in Form elastifizierter, schlagzäher Thermoplaste, oder in Form von Kautschuken mit hervorragender Rohfestigkeit. Maßgeschneiderte 3-Blockcopolymere (A-B-A) vom Typ hart-weich-hart liefern Elastomere, die physikalisch und damit reversibel vernetzen. Diese sind thermoplastisch verarbeitbar. Sie werden daher als thermoplastische Elastomere (TPE) bezeichnet.

10

15

Hier lassen sich durch entsprechende Blockcopolymere hohe Schmelztemperaturen und tiefe Glasübergangstemperaturen im selben Material verwirklichen.

20

Wichtige (teil-)kristalline Hartphasen-bildende Polymere mit hoher Schmelztemperatur T_m sind z.B. HDPE, LLDPE, sPP, iPP.

25

Wichtige teilkristalline oder amorphe Weichphasen-bildende Polymere mit tiefer Glasstemperatur T_g sind etwa EPM, EBM, EHM, EOM, aPP, ePP bzw. solche die sich besonders gut chemisch vernetzen lassen EPDM, EBDM, EHDM, EODM.

30

Harte amorphe Phasen mit hoher Glasstemperatur T_g werden beispielsweise von Cycloolefin-Olefin-Copolymeren (COC) ausgebildet z.B. Norbornen-Ethylen-Copolymere.

Beispielsweise lassen sich nach vorliegendem Verfahren Polyolefine als 2-Block-Copolymere herstellen vom Typ

HDPE-EPM,	HDPE-EPDM,
LLDPE-EPM,	LLDPE-EPDM,
sPP-EPM,	sPP-EPDM,
iPP-EPM,	iPP-EPDM,
COC-EPM,	COC-EPDM,

HDPE-EBM,	HDPE-EBDM,
LLDPE-EBM,	LLDPE-EBDM,
sPP-EBM	sPP-EBDM
iPP-EBM	iPP-EBDM
COC-EBM	COC-EBDM

HDPE-EHM	HDPE-EHDM
LLDPE-EHM	LLDPE-EHDM
sPP-EHM	sPP-EHDM
iPP-EHM	iPP-EHDM
COC-EHM	COC-EHDM

HDPE-EOM	HDPE-EODM
LLDPE-EOM	LLDPE-EODM
sPP-EOM	sPP-EODM
iPP-EOM	iPP-EODM
COC-EOM	COC-EODM

Entsprechend lassen sich 3-Block-Copolymere vom Typ hart-weich-hart herstellen, z.B. sPP-EPM-sPP, sPP-EBM-sPP, iPP-EPM-iPP, iPP-EPDM-iPP, sPP-EHM-sPP, sPP-EOM-sPP, iPP-EHM-iPP, iPP-EOM-iPP, COC-EPM-COC.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren zur lebenden Polymerisation von Olefinen mittels D/A-Metallocenkatalysatoren ermöglicht es niedrige, mittlere, hohe und insbesondere auch sehr hohe Molmassen zu realisieren. Ein wichtiger Vorteil gegenüber der

normalen nicht-lebenden Ziegler/Natta-Polymerisation liegt darin, dass man alle Produkte mit ein und demselben Katalysator bei derselben Polymerisationstemperatur herstellen kann. Dies wird nur durch Anpassung der Verweilzeit (Polymerisationszeit) ermöglicht.

5

Bei Zugabe einer weiteren Übergangsmetallverbindung in das erfindungsgemäße Verfahren können so bimodale Molmassenverteilungen erreicht werden, deren Molmassendifferenz durch die Zeitdauer in der im Temperaturbereich der lebenden Polymerisation gearbeitet wird, variiert wird.

10

Darüber hinaus lässt sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die Molmasse des Polymers bzw. des Polymerblocks durch das gewählte Monomer/Katalysatorverhältnis festlegen. Je höher das Verhältnis, desto höher ist der theoretisch erreichbare Polymerisationsgrad bei vollständigem Umsatz.

15

Nach Erreichen der gewünschten Blocklänge (Molmasse) kann das weitere Kettenwachstum auf verschiedene Weise verhindert werden.

20

Das geschieht zum Beispiel wenn das Monomer verbraucht ist oder indem man unumgesetztes Monomer aus dem Reaktor entfernt. Man kann aber auch durch Temperatur-Erhöhung das Kettenwachstum beenden.

25

Dafür muss man die Temperatur so wählen, dass der Temperaturbereich der lebenden Polymerisation verlassen wird und dadurch Kettenabbruch- bzw. Kettenübertragungsreaktionen ablaufen. Diese Temperatur ist für den jeweils verwendeten Katalysator leicht zu ermitteln, da bei dieser Temperatur kein zeitabhängiger Anstieg der Grenzviskosität $[\eta]$ beobachtet wird. Durch verschieden temperierte Reaktionszonen kann man so auch Reaktorblends aus Produkten der lebenden und solchen der nicht-lebenden Polymerisation erzeugen.

30

Man kann auch die Polymerisationstemperatur und -zeit so wählen, dass ein Teil der Ketten noch „lebt“, während der andere Teil der Polymerketten durch Kettenabbruch und/oder Kettenübertragung kein Katalysatorzentrum mehr trägt und dadurch nicht mehr wächst. Dafür wird vorzugsweise eine Polymerisationstemperatur $\geq 10^{\circ}\text{C}$ gewählt. Beim anschließenden Wechsel/Zudosieren eines anderen Monomers oder einer andern Monomermischung entstehen nur aus den „lebenden Ketten“ Blockcopolymere. Auch so resultiert ein Reaktorblend. Bei den höheren Temperaturen beenden insbesondere $\beta\text{-H-}$ und $\beta\text{-CH}_3\text{-}$ Eliminierungen das Kettenwachstum. Es entstehen olefinisch ungesättigte Kettenenden.

10

Eine weitere Möglichkeit zum kontrollierten Beenden des Kettenwachstums besteht in der Zugabe von Abbruch-Reagenzien, - so z.B. Wasserstoff. Dessen Zugabe führt zu gesättigten nicht-funktionalisierten Kettenenden.

15

Die Herstellung von endständig funktionalisierten Polymerketten ist von besonderem Wert und führt je nach verwendetem Abbruchreagenz zu unpolaren oder zu polaren Kettenenden.

20

Mit Butadien erhält man z.B. nach saurer Aufarbeitung Vinyl- oder Vinylen-Endgruppen. Durch Zugabe von Iod zur lebenden Polymerisation erhält man Iod-terminierte Ketten. Mit Kohlenmonoxid und anschließender saurer Aufarbeitung erhält man Aldehyd-Endgruppen. Mit Epoxiden und saurer Abspaltung des Katalysator-Fragments erhält man Hydroxi-Endgruppen; mit Kohlendioxid entstehen Carboxyl-Endgruppen. Solche Makromoleküle mit reaktiven Endgruppen (Makromere) sind ihrerseits wertvolle Intermediate für den gezielten Aufbau von Blockcopolymeren. Polar-modifizierte Polyolefine können zudem die Einfärbbarkeit von Polyolefinen verbessern.

25

Je nach Endgruppe kann die Folgechemie der Makromere über Additions-, Kondensations-, Insertions-, radikalische, kationische oder anionische Reaktion erfolgen.

30

- Überführt man das reaktive Kettenende in ein kationisches Kettenende (z.B. R-I mit Silbersalzen) so kann man mit Tetrahydrofuran Poly(THF) oder mit beispielsweise Caprolactam Poly(caprolactam) anpolymerisieren. Mit Isobutylen kann man
- 5 Polyisobutylen an den Polyolefinblock anknüpfen. Über das iodierte Kettenende kann man z.B. ein durch anionische Polymerisation entstandenes Lithium-Polystyrol unter Lithium-iodid-Abspaltung ankoppeln. In analoger Weise kann man die Iod-terminierten Ketten mit Lithium-Polybutadien umsetzen.
- 10 Auf diesen Wegen erhält man Blockcopolymere des Typs Polyolefin-Polystyrol, Polyolefin-Polybutadien, Polyolefin-Polytetrahydrofuran.

Beispiele**Beispiel 1****Fluorenyllithium Li[flu]**5 **Li(C₁₃H₉)**

10 Eine Lösung von Fluoren (11,09 g, 66,74 mmol) in 300 ml trockenem Pentan wurde bei -70°C mit BuLi (28,0 ml einer 2,5 molaren Lösung, 70,0 mmol) versetzt. Die erhaltene blassgelbe Lösung wurde unter Argon-Atmosphäre 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die orangegelbe Lösung wurde über eine Kanüle filtriert und der gelbe Rückstand mit Pentan (2 x 100 ml, jeweils ca. 15 Minuten unter Rückfluss) gewaschen und filtriert. Das orangegelbe Pulver wurde unter dynamischen Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was 9,10 g (79,2 %) lockeres orangefarbenes Pulver als Fluorenyllithium-Reinprodukt

15 ergab.

¹H-NMR: (400.13 MHz, THF-d₈), δ 7.86 (d, J = 7.53Hz, 2H), 7.25 (d, J = 7.96Hz, 2H), 6.75 (td, J₁ = 6.65 Hz, J₂ = 1.22Hz, 2H), 6.37 (t, J = 7.64Hz, 2H), 5.88 (s, 1H)

20 **Literatur**

- 1) J. B. Grutzner et al. *J. Amer. Chem. Soc* (1972), 94, 2306
- 2) J. J. Brooks et al. *J. Amer. Chem. Soc* (1972), 94, 7339
- 3) R. Zerger et al. *J. Amer. Chem. Soc* (1974), 96, 5441

Beispiel 2**9-Diethylphosphinofluorenyllithium Li[Et₂P-flu]****Li[9-(C₂H₅)₂P-(C₁₃H₈)]**

5

Eine Suspension von Fluorenyllithium, (C₁₃H₉)Li, (2,728 g, 15,85 mmol) in 30 ml trockenem Pentan wurde bei -70°C mit einer Lösung von Chlordiethylphosphin, ClPEt₂, (1,974 g, 15,85 mmol) in 25 ml Pentan versetzt. Die Mischung wurde kurz bei -70°C gerührt und dann 6 Stunden bei Raumtemperatur umgesetzt. Die gelbe Suspension wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum von flüchtigen Anteilen befreit, wobei 3,49 g (86,6 %) eines orangefarbenen Öls zurückblieben, bei dem es sich laut 1-H- und 31-P-NMR-Spektroskopie um 9-Diethylphosphinofluoren handelte. Die so erhaltene Verbindung (9-Diethylphosphinofluoren, 3,388 g, 13,3 mmol) wurde mit 45 ml trockenem Pentan verdünnt und auf 0°C abgekühlt. Die gekühlte Lösung wurde mit BuLi (5,4 ml einer 2,5 molaren Lösung, 13,5 mmol) versetzt und kurz gerührt. Die Mischung wurde unter gelegentlichem Erhitzen mit einem Fön noch 4,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich einige lockere orangefarbene Niederschläge bildeten. Die Reaktionsmischung wurde über eine Kanüle filtriert und der Feststoff mit Pentan (2 x 5 ml) gewaschen und unter Vakuum getrocknet, wobei ein orangefarbener Feststoff zurückblieb, bei dem es sich laut 1-H- und 31-P-NMR-Spektroskopie um 9-Diethylphosphinofluorenyllithium handelte.

NMR:

¹H (400.13MHz, THF-d₈), δ 7.79 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.68 (d, J = 8.2Hz, 2H), 6.76 (dt, J₁ = 6.8 Hz, J₂ = 1.3Hz, 2H), 6.41 (dt, J₁ = 6.8Hz, J₂ = 0.8 Hz, 2H=, 2.08 (m, 2H), 1.82 (m, 2H), 0.90 (m, 6H).

³¹P (161.9MHz, THF-d₈), δ -40.4 (Singulett)

Beispiel 3

Diphenyl-brom-boran (Diphenyl-borborbromid) Ph_2BBr

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$

- 5 In einem 500 mL Zweihalskolben wurden unter Argon 43,3 g (101,4 mmol) Tetraphenylzinn SnPh_4 vorgelegt und auf -70°C abgekühlt. Bei -70°C wurden 50,8 g (202,8 mmol) BBr_3 unter Rühren langsam mit einer Spritze zugegeben. Bei 0°C zeigte sich eine starke exotherme Reaktion, wodurch die Innentemperatur auf ca. 40°C kurzfristig anstieg. Die Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann auf 220°C aufgeheizt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Das Produkt Ph_2BBr wurde durch eine fraktionierte Vakuumdestillation gereinigt.

$\text{Kp}_{0,1} 90^\circ\text{-}95^\circ\text{C}$

- 15 Ausbeute: 39,22 g (78,9 % der Theorie)

^{11}B -NMR (128.4 MHz, d_8 -Toluol) $\delta +66.1$ (Singulett)

Beispiel 4

Diphenylboranyl-trimethylsilyl-cyclopentadien $\text{Ph}_2\text{B-cp-SiMe}_3$



- 5 In einem 1 L Zweihalskolben wurden unter Argon 9,69 g (70,1 mmol) Trimethylsilyl-cyclopentadien (Fa. Fluka) und 600 mL n-Pentan bei -50°C vorgelegt. Hierzu wurden 43,8 mL (70,1 mmol) Butyl-lithium (BuLi) 1,6 molar in n-Hexan tropfenweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe von BuLi wurde die gelbe Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde auf -20°C abgekühlt und
- 10 eine Lösung von 17,16 g (70,1 mmol) Ph_2BBr in 50 mL n-Pentan bei -20°C zugetropft. Die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, über eine D3-Fritte filtriert und das Filtrat bis zur Trockne eingeeengt. Das Produkt ist ein gelbes Öl, welches laut NMR ein Isomerengemisch ist.
- 15 Ausbeute: 17,5 g (82,8 %)

Beispiel 5

1-Diphenylboranylcyclopentadienyl-zirkoniumtrichlorid $[\text{Ph}_2\text{B}(\text{cp})\text{ZrCl}_3]$

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{ZrCl}_3]$

- 5 In einem 0,5 L Zweihalskolben wurden unter Argon 24,8 g (106,5 mmol) Zirkoniumtetrachlorid und 150 mL Toluol vorgelegt. Die weiße Suspension wurde auf –20°C abgekühlt und eine Lösung von 30,68 g (101,4 mmol) Diphenylboranyl-trimethylsilyl-cyclopentadien in 150 mL Toluol zugegeben. Die braune Suspension wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt und über eine D3-Fritte filtriert. Das Filtrat wurde
- 10 im Vakuum zur Trockne eingengt. Der braune Rückstand wurde mehrmals mit n-Hexan ausgerührt, wobei ein braunes Pulver entstand. Dieses wurde im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 26,26 g (60,7 % der Theorie)

Beispiel 6**9-Diethylphosphinofluorenyl-1-diphenylboranylcyclopentadienyl-zirkonium-dichlorid**

5

In einem Schlenkrohr wurden unter Argon 0,63 g (2,4 mmol) Li-[Et₂P-flu] bei Raumtemperatur in 60 mL Toluol vorgelegt, und eine Lösung von 1,03 g (2,4 mmol) Ph₂B(cp)ZrCl₃ in 30 mL Toluol bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Die Suspension verfärbte sich von gelb nach braun. Nach 4 h Raumtemperatur wurde filtriert und das Filtrat zur Trockne eingeeengt und 3 mal mit 15 mL Pentan ausgerührt. Der hellbraune Rückstand wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

10

Ausbeute: 1,04 g (67 % der Theorie)

15

NMR:

¹H (400.13 MHz, CD₂Cl₂) δ +8.23 (d, 9 Hz, 2H, *flu*), +7.84 (d, 9 Hz, 2H, *flu*), +7.67 (pseudo-t, 7.7 Hz, 2H, *flu*), +7.4 (m, *Ph*), +7.35 (pseudo-t, 7.6 Hz, 2H, *flu*), +7.26 (m, *Ph*), +6.65 (m, 2H, *cp*), +6.25 (pseudo-t, 2.5 Hz, 2H, *cp*), +2.54 (m, 4H, *CH*₂), +1.04 (m, 6H, *CH*₃)

20

¹¹B (128.38 MHz, CD₂Cl₂) δ -4.6 (verbreitertes Singulett)

³¹P (161.98 MHz, CD₂Cl₂) δ +30.0 (verbreitertes Singulett)

Beispiel 7**Bis(pentafluorphenyl)boranycyclopentadienyl-zirconiumtrichlorid,**

- 5 Eine Suspension von $ZrCl_4$ (1,92 g, 8,24 mmol) in 30 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur mit einer Lösung von Trimethylsilyl-bis(pentafluorphenyl)boranyl-cyclopentadien, $Me_3Si(C_5H_4)B(C_6F_5)_2$, (4,0 g, 8,25 mmol) in 60 ml Toluol versetzt. Die Mischung wurde über Nacht (16 h) unter Ar gerührt. Nach Filtrieren der Suspension wurde der hellgelbe Feststoff mit Toluol (2 x 5 ml) gewaschen und der lockere Feststoff unter einem Vakuum von 3×10^{-3} mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (3,88 g, 77,6 %).

NMR:

- 15 1H (400.13 MHz, d_8 -Toluol); δ 6.87 (br. s), 6.51 (br. s), 6.46 (t, $J=2.5$ Hz), 6.28 (t, $J=2.6$ Hz).
- ^{11}B (128.4 MHz, d_8 -Toluol); δ 54.3 (breites Signal bei 65-45 ppm mit Maximum bei 54.3 ppm).
- 20 ^{19}F (376.3 MHz, d_8 -Toluol); δ -127.3 (br. s), -128.4 (d, $J=19.9$ Hz), -146.1 (br.s), -149.6 (d, $J=20.8$ Hz), -160.0 (br. s), -161.3 (t, $J=16.1$ Hz).

Beispiel 8**1-Bis(pentafluorphenyl)boranyl-2-methyl-(indenyl)]zirconiumtrichlorid,
[1-(C₆F₅)₂B-(2-CH₃-C₉H₅)ZrCl₃]**

5 Eine Suspension von Zirkoniumtetrachlorid, (ZrCl₄) (2,84 g, 12,2 mmol) in 20 ml Toluol wurde bei 0°C mit einer Lösung von Trimethylstannyl-2-methyl-bis(pentafluorphenyl)boranylinden, (7,89 g, 12,2 mmol) in 30 ml Toluol versetzt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und über Nacht unter Argon-Atmosphäre gerührt. Die erhaltene trübe orangefarbene Lösung wurde zur
10 Abtrennung geringer unlöslicher Anteile filtriert und das Filtrat trockengezogen. Der orangefarbene Feststoff wurde in 30 ml Hexan aufgenommen, 30 Minuten gerührt und dann über eine Kanüle filtriert. Danach wurde der Feststoff nochmals mit Hexan (2 x 20 ml) gewaschen und unter Vakuum getrocknet, was 6,71 g (82 %) eines lockeren orangegelben Feststoffs ergab.

15

NMR:

¹H (400.13 MHz, CD₂Cl₂), δ 7.88 (d, J=8.2 Hz, 1H), 7.59 (m, 1H), 7.47 (m, 2H),
7.29 (s, 1H), 2.42 (s, 3H).

20

¹¹B (128.4MHz, CD₂Cl₂) δ 56.5 ppm (breit über einen Bereich von 45-65 ppm).

¹⁹F (376.3MHz, CD₂Cl₂) δ -128.9 (d, J=18.4Hz, 4F, o-F), -149.2 (t, J=20Hz, 2F, p-F), -160.6 (m, 4F, m-F).

Beispiel 9

1-Dimethylphosphino-2-methyl-indenyl-1'-bis(pentafluorphenyl)boranyl-2'-methyl-indenyl-zirconiumdichlorid,
 $[(2\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5)\text{-(CH}_3)_2\text{PB(C}_6\text{F}_5)_2\text{-(2-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5)\text{ZrCl}_2]$

5

Eine Suspension von 1-Bis(pentafluorphenyl)boranyl-2-methylindenylzirconiumtrichlorid, $[1\text{-(C}_6\text{F}_5)_2\text{B-2-Me-(C}_6\text{H}_5\text{)ZrCl}_3]$, (1,136 g, 1,69 mmol) in 30 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur über eine Kanüle innerhalb von 10 Minuten mit einer Lösung von 1-Trimethylstannyl-2-methyl-3-dimethylphosphino-inden, $1\text{-Me}_3\text{Sn-2-Me-3-Me}_2\text{P-C}_6\text{H}_5$, (0,598 g, 1,69 mmol) in 18 ml Toluol versetzt. Die leicht trübe Lösung wurde unter Rühren 6 Stunden mit einem 60°C heißen Ölbad erhitzt. Dabei bildete sich eine große Menge eines gelben Feststoffs. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Überstand über eine Kanüle in ein anderes Schlenkrohr filtriert. Der Feststoff wurde mit Toluol (3 x 5 ml) und Hexan (2 x 5 ml) gewaschen, wonach die Waschlösungen mit dem Filtrat vereinigt wurden. Der verbleibende Feststoff wurde unter Vakuum getrocknet, was 0,71 g (50,8 %) eines hellgelben mikrokristallinen Feststoffs ergab. Die NMR-Spektren dieses Feststoffs in CD_2Cl_2 zeigen hauptsächlich *rac*-Isomer (*rac*-Isomer:*meso*-Isomer = 90:10). Das mit den Waschlösungen vereinigte Filtrat wurde trockengezogen, mit Hexan (2 x 20 ml) gewaschen und unter Vakuum getrocknet, was 0,67 g (48 %) eines gelben pulverigen Produkts ergab. Die NMR-Spektren in CD_2Cl_2 zeigen hauptsächlich *meso*-Isomer (*rac*-Isomer:*meso*-Isomer = 20:80). Die Gesamtausbeute der Umsetzung beträgt mehr als 98 %, und unter diesen Reaktionsbedingungen beträgt das Verhältnis von *rac* zu *meso* 62:38.

10

15

20

25

NMR:

¹H (400.13MHz, CD₂Cl₂):

5 *rac-Isomer* δ 7.71 (d, J=8.7Hz, 1H), 7.55 (m, 2H), 7.38 (m, 2H), 7.26 (d, J=7.6Hz, 1H), 7.05 (m, 1H), 6.73 (s, 1H), 6.65 (d, J=2.1Hz, 1H), 2.26 (d, verbreitert J=10.7Hz, 6H), 2.24 (s, 3H), 1.70 (s, 3H).

10 *meso-Isomer* δ 7.71 (d, J=8.6Hz, 1H), 7.47 (d, J=8.5Hz, 1H), 7.40 (d, J=8.5Hz, 1H), 7.26 (t, J=6.7Hz, 1H), 7.04 (t, J=8.0Hz, 2H), 6.79 (s, 1H), 6.60 (s, 1H), 6.56 (s, 2H), 2.59 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 2.27 (dd, J=9.8Hz, 6H).

¹¹B (128.4MHz, CD₂Cl₂):

15 *rac-Isomer* δ -7.09 (Singulett).

meso-Isomer δ -7.04 (Singulett).

¹⁹F (376.3MHz, CD₂Cl₂):

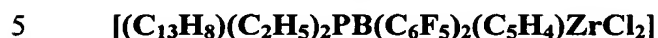
20 *rac-Isomer* δ -124.6 (m, 1F, o-F), -127.2 (breites s, 2F, o-F), -128.6 (m, 1F, o-F), -157.3 (t, J=20.8Hz, 1F, p-F), -157.6 (t, J=20.5Hz, 1F, p-F), -161.8 (m, 1F, m-F), -163.0 (m, 2F, m-F), -163.7 (m, 1F, m-F).

meso-Isomer δ -124.2 (m, 1F, o-F), -127.6 (breit, 3F, o-F), -157.4 (m, 2F, p-F), -161 bis -163 (breit, 4F, m-F).

³¹P (161.9MHz, CD₂Cl₂),

rac-Isomer δ 18.9 (breites Multiplett).

meso-Isomer δ 17.75 (breites Multiplett).

Beispiel 10**9-Diethylphosphino fluorenylbis(pentafluorphenyl)boranylcyclopentadienyl-zirconiumdichlorid,**

10 Eine Suspension von 9-Diethylphosphino fluorenyllithium, $Li[9-Et_2P-(C_{13}H_8)]$, (0,235 g, 0,903 mmol) in 15 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur über eine Kanüle innerhalb von 10 Min. mit einer Lösung von Bis(pentafluorphenyl)boranylcyclopentadienyl-zirconiumtrichlorid, $(F_5C_6)_2BCpZrCl_3$, (0,548 g, 0,903 mmol) in 25 ml Toluol versetzt. Die Mischung wurde nach beendeter Zugabe bräunlich-rot. Nach Rühren über Nacht unter Ar-Atmosphäre wurde die trübe Lösung zur Abtrennung von LiCl über Celite filtriert. Die klare orangefarbene Lösung wurde trockengezogen, wobei ein dichter orangefarbener Feststoff zurückblieb, der mit Pentan (2 x 15 ml) gewaschen und getrocknet wurde. Dabei wurde 0,71 g (95 %) eines dichten gelblich-orangen mikrokristallinen Feststoffs erhalten. Hierbei handelte es sich laut NMR-Analyse um die Titelverbindung.

NMR-spektroskopische Charakterisierung:

20 **1H** (400.13 MHz, C_6D_6), δ 7.94 (d, $J=8.3Hz$, 2H), 7.53 (d, $J=8.6Hz$, 2H), 7.45 (pseudo-t, $J=7.7Hz$, 2H), 7.19 (pseudo-t, $J=8.3Hz$, 2H), 6.37 (m, 2H), 6.06 (s, 2H), 2.42 (m, 2H), 2.04 (m, 2H), 0.38 (m, 6H).

25 **^{11}B** (128.4 MHz, C_6D_6), δ -9.3 (br.s).

^{19}F (376.9 MHz, C_6D_6), δ -125.2 (d, $J=22Hz$, 4F, o-F), -155.5 (t, $J=21Hz$, 2F, p-F), -162.2 (t, $J=22Hz$, 4F, m-F).

30 **^{31}P** (161.9 MHz, C_6D_6), δ 35.1 (br.s).

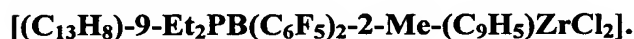
Beispiel 11**9-Diethylphosphinofluorenyl-1-bis(pentafluorophenyl)boranyl-2-methylindenyl-zirconiumdichlorid,**

5

Eine Suspension von 9-Diethylphosphinofluorenyllithium, $Li[9-Et_2P-(C_{13}H_8)]$, (0,29 g, 1,11 mmol) in 15 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur über eine Kanüle innerhalb von 10 Min. mit einer Lösung von 1-Bis(pentafluorophenyl)boranyl-2-methylindenyl-zirconiumtrichlorid, $[1-(F_5C_6)_2B-2-Me-(C_9H_5)ZrCl_3]$, (0,75 g, 1,11 mmol) in 30 ml Toluol versetzt. Die orangefarbene Suspension wurde unter Ar-Atmosphäre über Nacht gerührt und dann über Celite filtriert, wonach der Feststoff zur besseren Auflösung des Produkts mit CH_2Cl_2 gewaschen wurde. Der nach Trockenziehen der vereinigten Filtrate verbleibende orangefarbene Rückstand wurde mit Pentan (3 x 15 ml) gewaschen. Das orangefarbene Pulver wurde unter Hoch-

10

15



20

NMR-spektroskopische Charakterisierung:

1H (400.13 MHz, C_6D_6), δ 7.75 (t, $J=8.7Hz$, 2H), 7.66 (d, $J=8.2Hz$, 1H), 7.50 (t, $J=8.5Hz$, 2H), 7.43 (d, $J=8.9Hz$, 1H), 7.34 (d, $J=8.4Hz$, 1H), 7.29 (d, $J=8.4Hz$, 1H), 7.17 (t, $J=8.3Hz$, 1H), 6.99 (t, $J=8.3Hz$, 1H), 6.97 (t, $J=8.1Hz$, 1H), 6.76 (t, $J=7.8Hz$, 1H), 6.60 (s, 1H), 2.93-2.87 (m, 1H), 2.63-2.43 (m, 3H), 0.65 (m, $J=7.3Hz$, 3H), 0.52 (m, 3H).

25

^{11}B (128.4 MHz, C_6D_6), δ -6.20 ppm (breites Singulett).

^{19}F (376.3 MHz, C_6D_6), δ -126.3 (s, 3F, o-F), -130.1 (m, 1F, o-F), -155.7 (m, 2F, p-F), -160.5 (m, 1F, m-F), -162.2 (s, 3F, m-F).

30

^{31}P (161.9 MHz, C_6D_6), δ 45.3 ppm (br.s.)

Beispiel 12
Propen-Polymerisation

5 In einen trockenen, Sauerstoff-freien, mechanisch gerührten 1,4 l V4A-Stahlautokla-
 ven mit Mantelkühlung wurden bei 20°C 600 g Toluol eingefüllt und anschließend
 200 g Propen mit einer Druckschleuse zugegeben. Bei einer Innentemperatur von
 10°C und einem Innendruck von 5,1 bar wurde der Katalysator über eine Druck-
 schleuse zugegeben. Als Katalysator dienten 20×10^{-6} mol $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PBEt}_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$
 und 13,2 ml einer 10 %igen toluolischen MAO-Lösung (20 mmol Al). Während der
 10 Polymerisation wurden zu verschiedenen Zeiten Proben entnommen und analysiert.
 Hierzu wurde das jeweils gebildete Polymer mit Ethanol ausgefällt, Etha-
 nol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur
 Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet. Nach 180 Minu-
 ten wurde das gesamt entstandene Polymer wie oben aufgearbeitet.

15

Polymerausbeute nach 10 min

bei einer Reaktortemperatur von 10,7°C: 1,17 g (0,58 % Umsatz)

berechnete Katalysator-Aktivität: 0,351 Tonnen PP pro mol Zr und Stunde

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 2,11 \text{ dl/g}$

20

Polymerausbeute nach 15 min

bei einer Reaktortemperatur von 9,6°C: 1,96 g (0,98 % Umsatz)

berechnete Katalysator-Aktivität: 0,392 Tonnen PP pro mol Zr und Stunde

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 2,71 \text{ dl/g}$

25

Polymerausbeute nach 20 min

bei einer Reaktortemperatur von 8,6°C: 3,03 g (1,52 % Umsatz)

berechnete Katalysator-Aktivität: 0,455 Tonnen PP pro mol Zr und Stunde

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 3,07 \text{ dl/g}$

GPC: (universelle Eichung unter Verwendung von Polystyrolstandards)

$M_w = 352 \text{ kg/mol}$

$M_n = 216 \text{ kg/mol}$

$PD = 1,63$

Anzahl der gebildeten Polymerketten

5 pro Katalysatormolekül:

$N_C = 0,70$

Polymerausbeute nach 30 min

bei einer Reaktortemperatur von $8,1^\circ\text{C}$: 5,17 g (2,59 % Umsatz)

berechnete Katalysator-Aktivität: 0,517 Tonnen PP pro mol Zr und Stunde

10

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C : $[\eta] = 3,87 \text{ dl/g}$

Polymerausbeute nach 40 min

bei einer Reaktortemperatur von $9,3^\circ\text{C}$: 7,18 g (3,59 % Umsatz)

berechnete Katalysator-Aktivität: 0,539 Tonnen PP pro mol Zr und Stunde

15

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C : $[\eta] = 4,34 \text{ dl/g}$

Polymerausbeute nach 50 min

bei einer Reaktortemperatur von $10,3^\circ\text{C}$: 9,14 g (4,57 % Umsatz)

berechnete Katalysator-Aktivität: 0,548 Tonnen PP pro mol Zr und Stunde

20

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C : $[\eta] = 4,76 \text{ dl/g}$

Polymerausbeute nach 60 min

bei einer Reaktortemperatur von $9,8^\circ\text{C}$: 11,00 g (5,50 % Umsatz)

berechnete Katalysator-Aktivität: 0,550 Tonnen PP pro mol Zr und Stunde

25

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C : $[\eta] = 5,20 \text{ dl/g}$

Polymerausbeute nach 180 min: 29,92 g (14,96 % Umsatz)
 berechnete Katalysator-Aktivität: 0,499 Tonnen PP pro mol Zr und Stunde
 Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 7,26 \text{ dl/g}$

5

Beispiel 13**Propen-Polymerisation**

Die Polymerisation wurde wie in Beispiel 12 durchgeführt, jedoch bei 0°C, 3,9 bar,
 $25 \times 10^{-6} \text{ mol } [(flu)Et_2PBEt_2(cp)ZrCl_2]$ und 16,5 ml einer 10 %igen toluolischen
 MAO-Lösung (25 mmol Al).

10

Polymerausbeute nach 180 min: 26,63 g (13,32 % Umsatz)
 berechnete Katalysator-Aktivität: 0,355 Tonnen PP pro mol Zr und Stunde
 Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 10,78 \text{ dl/g}$

15

¹³ C-NMR (Triadenanalyse):	rrrr:	63 %
	rr:	82 %
	mr/rm:	16 %
	mm:	3 %
	SI:	89 %

20

DSC: (1. Aufheizung)	Schmelztemperatur:	$T_m = 100^\circ\text{C}$
	Schmelzenthalpie:	$H_m = 50 \text{ J/g}$
	Glasübergangstemperatur:	$T_g = 4^\circ\text{C}$

25

DSC: (2. Aufheizung)	Schmelztemperatur:	$T_m = 86^\circ\text{C}$
	Schmelzenthalpie:	$H_m = 4 \text{ J/g}$
	Glasübergangstemperatur:	$T_g = 1^\circ\text{C}$

Beispiel 14**Propen-Polymerisation**

5 In einen trockenen, Sauerstoff-freien, mechanisch gerührten 1,4 l V4A-Stahlauto-
klaven mit Mantelkühlung wurden bei 20°C 600 g Toluol eingefüllt und
anschließend 200 g Propen mit einer Druckschleuse zugegeben. Bei einer
10 Innentemperatur von -8°C und einem Innendruck von 2,2 bar wurde der Katalysator
über eine Druckschleuse zugegeben. Als Katalysator dienten 15×10^{-6} mol
[(flu)Et₂PBPh₂(cp)ZrCl₂] und 9,9 ml einer 10 %igen toluolischen MAO-Lösung (15
mmol Al). Während der Polymerisation wurden zu verschiedenen Zeiten Proben
entnommen und analysiert. Hierzu wurde das jeweils gebildete Polymer mit Ethanol
ausgefällt, Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und
15 bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet. Die
Grenzviskosität $[\eta]$ der nach 30 Minuten entnommenen Probe betrug 3,03 dl/g,
gemessen in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C.

Polymerausbeute nach 60 min

bei einer Reaktortemperatur von -8,3°C: 4,82 g (2,41 % Umsatz)

20 berechnete Katalysator-Aktivität: 0,321 Tonnen PP pro mol Zr und Stunde

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 5,44$ dl/g

Beispiel 15

Die Polymerisation wurde wie im Beispiel 14 durchgeführt. Der Versuch wurde nach 180 Minuten beendet, das Polymer aufgearbeitet und analysiert.

5

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 10,42 \text{ dl/g}$

^{13}C -NMR (Triadenanalyse):

rrrr:	64 %
rr:	79 %
mr/rm:	16 %
mm:	5 %
SI:	87 %

10

15

DSC: (1. Aufheizung)

Schmelztemperatur:	$T_m = 106^\circ\text{C}$
Schmelzenthalpie:	$H_m = 55 \text{ J/g}$
Glasübergangstemperatur:	$T_g = 3^\circ\text{C}$

20

DSC: (2. Aufheizung)

Schmelztemperatur:	$T_m = 94^\circ\text{C}$
Schmelzenthalpie:	$H_m = 1 \text{ J/g}$
Glasübergangstemperatur:	$T_g = 0^\circ\text{C}$

Beispiel 16**Propen-Polymerisation**

5 In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurde bei 20°C
60 g Toluol eingefüllt, 0,6 mmol TIBA (1 m in Toluol) als Scavenger und anschlie-
ßend 20 g Propen einkondensiert. Bei einer Innentemperatur von 0°C und einem
Innendruck von 2 bar wurde der Katalysator über eine Druckschleuse zugegeben. Als
Katalysator dienten 2×10^{-6} mol $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PBPh}_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ in 0,4 ml einer 10 %igen
toluolischen Trimethylaluminium-freien MAO-Lösung (0,6 mmol Al). Es wurden
10 vier Polymerisationen im Temperaturbereich von -1° bis $+1^\circ\text{C}$ durchgeführt und
nach 15, 30, 45, 60 Minuten abgebrochen. Das gebildete Polypropen wurde in Etha-
nol ausgefällt, mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewa-
schen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet
15 und die Grenzviskosität der 4 Proben bestimmt. Diese zeigten einen linearen Anstieg
mit der Polymerisationszeit, in Einklang mit einem lebenden Polymerisationsmecha-
nismus.

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C nach 15 Minuten: $[\eta] = 3,73 \text{ dl/g}$

20 Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C nach 30 Minuten: $[\eta] = 4,93 \text{ dl/g}$

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C nach 45 Minuten: $[\eta] = 6,41 \text{ dl/g}$

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C nach 60 Minuten: $[\eta] = 8,14 \text{ dl/g}$

25

Polymerausbeute nach 60 Minuten: 1,28 g (6,4 % Umsatz)

Katalysator-Aktivität: 0,64 Tonnen PP pro Mol Zr und Stunde

Beispiel 17**Ethen-Propen-Copolymerisation**

5 In einen trockenen, Sauerstoff-freien, mechanisch gerührten 1,4 l V4A-Stahlautokla-
ven mit Mantelkühlung wurden bei 20°C 500 ml Toluol eingefüllt und anschließend
50 g Propen mit einer Druckschleuse zugegeben. Bei einer Innentemperatur von 0°C
wurde der Druck von 1,5 bar mit Ethen auf 5,5 bar erhöht. Der Katalysator wurde
über eine Druckschleuse zugegeben. Als Katalysator dienten 7×10^{-6} mol
10 [(flu)Et₂PBPh₂(cp)ZrCl₂] und 4,62 ml einer 10 %igen toluolischen MAO-Lösung (7
mmol Al). Während der Polymerisation wurden zu verschiedenen Zeiten Proben ent-
nommen und analysiert. Das jeweils gebildete Polymer wurde in Ethanol gefällt,
Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur
Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet und die Grenzvis-
kosität bestimmt.

15

Polymerprobe nach 5 min bei einer Reaktortemperatur von -0,5°C:
Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 6,65$ dl/g

20

Polymerprobe nach 10 min bei einer Reaktortemperatur von 0,8°C:
Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 7,51$ dl/g

Polymerprobe nach 15 min bei einer Reaktortemperatur von 3,4°C:
Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 9,61$ dl/g

25

Polymerprobe nach 20 min bei einer Reaktortemperatur von 7,2°C:
Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 10,86$ dl/g

Polymerprobe nach 30 min bei einer Reaktortemperatur von 10,0°C:
Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 12,78$ dl/g

Beispiel 18**Propen-Polymerisation**

In einen trockenen, Sauerstoff-freien, mechanisch gerührten 1,4 l V4A-Stahlautoklaven mit Mantelkühlung wurden bei 20°C 600 g Toluol eingefüllt und anschließend 200 g Propen mit einer Druckschleuse zugegeben. Bei einer Innentemperatur von -8°C und einem Innendruck von 2,8 bar wurde der Katalysator über eine Druckschleuse zugegeben. Als Katalysator dienten 15×10^{-6} mol $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ und 9,9 ml einer 10 %igen toluolischen MAO-Lösung (15 mmol Al). Während der Polymerisation wurden zu verschiedenen Zeiten Proben entnommen und analysiert. Hierzu wurde das jeweils gebildete Polymer in Ethanol ausgefällt, mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet und Polymerausbeute sowie der Umsatz ermittelt.

15

Polymerausbeute nach 30 min

bei einer Reaktortemperatur von -7,3°C: 3,05 g (1,52 % Umsatz)

berechnete Katalysator-Aktivität: 0,407 Tonnen PP pro mol Zr und Stunde

20

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 2,89 \text{ dl/g}$

GPC: (universelle Eichung unter Verwendung
von Polystyrolstandards)

$M_w = 407 \text{ kg/mol}$

$M_n = 280 \text{ kg/mol}$

PD = 1,45

25

Polymerausbeute nach 40 min

bei einer Reaktortemperatur von -7,1°C: 4,70 g (2,35 % Umsatz)

berechnete Katalysator-Aktivität: 0,470 Tonnen PP pro mol Zr und Stunde

30

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 3,60 \text{ dl/g}$

GPC: (universelle Eichung unter Verwendung von Polystyrolstandards) $M_w = 559 \text{ kg/mol}$
 $M_n = 358 \text{ kg/mol}$
 $PD = 1,56$

5 Polymerausbeute nach 50 min

bei einer Reaktortemperatur von $-6,5^\circ\text{C}$: 6,60 g (3,30 % Umsatz)

berechnete Katalysator-Aktivität: 0,528 Tonnen PP pro mol Zr und Stunde

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C : $[\eta] = 4,17 \text{ dl/g}$

10

GPC: (universelle Eichung unter Verwendung von Polystyrolstandards) $M_w = 694 \text{ kg/mol}$
 $M_n = 450 \text{ kg/mol}$
 $PD = 1,54$

15 Polymerausbeute nach 60 min

bei einer Reaktortemperatur von $-5,6^\circ\text{C}$: 8,86 g (4,43 % Umsatz)

berechnete Katalysator-Aktivität: 0,591 Tonnen PP pro mol Zr und Stunde

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C : $[\eta] = 4,75 \text{ dl/g}$

20

GPC: (universelle Eichung unter Verwendung von Polystyrolstandards) $M_w = 856 \text{ kg/mol}$
 $M_n = 531 \text{ kg/mol}$
 $PD = 1,61$

Beispiel 19

Die Polymerisation wurde wie im Beispiel 18 durchgeführt. Der Versuch wurde nach 180 Minuten beendet, das Polymer aufgearbeitet und analysiert.

5

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 9,63 \text{ dl/g}$

¹³ C-NMR (Triadenanalyse):	rrrr:	27 %
	rr:	52 %
	mr/rm:	36 %
	mm:	13 %
	SI:	69 %

10

DSC: (1. Aufheizung)	Schmelztemperatur:	$T_m = 94^\circ\text{C}$
	Schmelzenthalpie:	$H_m = 13 \text{ J/g}$
	Glasübergangstemperatur:	$T_g = 1^\circ\text{C}$
DSC: (2. Aufheizung)	Glasübergangstemperatur:	$T_g = 0^\circ\text{C}$

15

Beispiel 20**Ethen-Propen-Copolymerisation**

In einen trockenen, Sauerstoff-freien, mechanisch gerührten 1,4 l V4A-Stahlautokla-
 5 ven mit Mantelkühlung wurden bei 20°C 500 ml Toluol eingefüllt und anschließend
 50 g Propen mit einer Druckschleuse zugegeben. Bei einer Innentemperatur von 0°C
 wurde der Druck von 1,4 bar mit Ethen auf 5,4 bar erhöht. Der Katalysator wurde
 über eine Druckschleuse zugegeben. Als Katalysator dienten 7×10^{-6} mol
 10 $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ und 4,62 ml einer 10 %-igen toluolischen MAO-
 Lösung (7 mmol Al). Während der Polymerisation wurden zu verschiedenen Zeiten
 Proben entnommen und analysiert. Das jeweils gebildete Polymer wurde in Ethanol
 gefällt, Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis
 zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet getrocknet
 und die Grenzviskosität und die Zusammensetzung bestimmt.

15

Polymerprobe nach 10 min bei einer Reaktortemperatur von 0,4°C:

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 5,11 \text{ dl/g}$

FTIR:	Propen:	50 Gew.-%
	Ethen:	50 Gew.-%

20

GPC: (universelle Eichung unter Verwendung	$M_w = 646 \text{ kg/mol}$
von Polystyrolstandards)	$M_n = 402 \text{ kg/mol}$
	PD = 1,61

Polymerprobe nach 15 min bei einer Reaktortemperatur von 2,5°C:

25

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 7,15 \text{ dl/g}$

FTIR:	Propen:	50 Gew.-%
	Ethen:	50 Gew.-%

Polymerprobe nach 20 min bei einer Reaktortemperatur von 5,0°C:

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 8,37 \text{ dl/g}$

FTIR:	Propen:	50 Gew.-%
	Ethen:	50 Gew.-%

5 Polymerprobe nach 30 min bei einer Reaktortemperatur von 11,3°C:

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 11,30 \text{ dl/g}$

FTIR:	Propen:	49 Gew.-%
	Ethen:	51 Gew.-%

10 **Beispiel 21**

Propen-Polymerisation

In einem trockenen, Sauerstoff-freien 300 ml V4A-Stahlautoklaven wurde bei 20°C 60 g Toluol eingefüllt und anschließend 20 g Propen einkondensiert. Bei einer Innentemperatur von -10°C und einem Innendruck von 1,5 bar wurde der Katalysator über eine Druckschleuse zugegeben. Als Katalysator dienten $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol}$ $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(2\text{-Me-ind})\text{ZrCl}_2]$ in 1,65 ml einer 10 %igen toluolischen MAO-Lösung (2,5 mmol Al). Es wurden vier Polymerisationen bei -10°C durchgeführt und nach 15, 30, 45, 60 Minuten abgebrochen. Das gebildete Polypropen wurde in Ethanol ausgefällt, mit Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet und die Grenzviskosität der 4 Proben bestimmt. Diese zeigten einen linearen Anstieg mit der Polymerisationszeit, in Einklang mit einem lebenden Polymerisationsmechanismus.

25

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C nach 15 Minuten: $[\eta] = 1,30 \text{ dl/g}$

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C nach 30 Minuten: $[\eta] = 2,05 \text{ dl/g}$

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140° nach 45 Minuten: $[\eta] = 2,90 \text{ dl/g}$

Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C nach 60 Minuten: $[\eta] = 3,32 \text{ dl/g}$

30

Polymerausbeute nach 60 Minuten: 0,98 g (4,9 % Umsatz)
Katalysator-Aktivität: 0,392 Tonnen PP pro Mol Zr und Stunde

5 ^{13}C -NMR (Triadenanalyse):

mm:	58 %
mr/rm:	29 %
rr:	13 %
Isotaktizitätsindex:	72 %

10 DSC: (2. Aufheizung)

Schmelztemperatur:	$T_m = 137^\circ\text{C}$
Schmelzenthalpie:	$H_m = 3 \text{ J/g}$
Glasübergangstemperatur:	$T_g = - 6^\circ\text{C}$

Beispiel 22

Propen-Polymerisation

15

Die Polymerisation wurde wie in Beispiel 21 durchgeführt, jedoch bei 0°C und 2,5 bar.

20 Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C nach 15 Minuten: $[\eta] = 1,85 \text{ dl/g}$

GPC: (universelle Eichung unter Verwendung von Polystyrolstandards)

$M_w =$	236 kg/mol
$M_n =$	45 kg/mol
PD =	1,62

25 Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C nach 60 Minuten: $[\eta] = 3,35 \text{ dl/g}$

Polymerausbeute nach 60 Minuten: 2,95 g (14,8 % Umsatz)
Katalysator-Aktivität: 1,18 Tonnen PP pro Mol Zr und Stunde

DSC: (1. Aufheizung)

Schmelztemperatur:	$T_m = 140^\circ\text{C}$
Schmelzenthalpie:	$H_m = 8 \text{ J/g}$
Glasübergangstemperatur:	$T_g = - 7^\circ\text{C}$

30

Beispiel 23**Ethen-Propen-Copolymerisation**

5 In einen trockenen, Sauerstoff-freien, mechanisch gerührten 1,4 l V4A-Stahlautokla-
ven mit Mantelkühlung wurden bei 20°C 1000 ml Toluol eingefüllt und anschlie-
ßend 50 g Propen mit einer Druckschleuse zugegeben. Bei einer Innentemperatur von
0°C wurde der Druck von 0,8 bar mit Ethen auf 2,8 bar erhöht. Der Katalysator
wurde über eine Druckschleuse zugegeben. Als Katalysator dienten 7×10^{-6} mol
10 $[(\text{flu})\text{Et}_2\text{PBEt}_2(\text{cp})\text{ZrCl}_2]$ und 4,62 ml einer 10 %igen toluolischen MAO-Lösung (7
mmol Al). Während der Polymerisation wurden zu verschiedenen Zeiten Proben ent-
nommen und analysiert. Das jeweils gebildete Polymer wurde in Ethanol gefällt,
Ethanol/Salzsäure 90/10 ausgerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und bis zur
Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet getrocknet und
die Grenzviskosität bestimmt.

15

Polymerprobe nach 10 min bei einer Reaktortemperatur von -0,8°C:
Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 3,42 \text{ dl/g}$

20

Polymerprobe nach 20 min bei einer Reaktortemperatur von 1,3°C:
Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 5,92 \text{ dl/g}$

Polymerprobe nach 30 min bei einer Reaktortemperatur von 2,8°C:
Grenzviskosität in ortho-Dichlorbenzol bei 140°C: $[\eta] = 8,36 \text{ dl/g}$

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Homo-, Copolymeren und/oder Blockco-
polymeren aus einem oder mehreren 1-Olefinen, wobei
 - a) Übergangsmetallverbindungen mit einem Fluorenylliganden, wenigstens einem weiteren Liganden und mindestens einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den Liganden oder Reaktionsprodukten dieser Übergangsmetallverbindungen mit Cokatalysatoren eingesetzt werden,
 - b) die Polymerisation im Temperaturbereich von -40° bis $+15^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wird und
 - c) die Monomere nacheinander d.h. sukzessive zugegeben werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Übergangsmetallverbindungen eingesetzt werden, bei denen der zweite Ligand ein Cyclopentadienylligand oder ein substituierter Cyclopentadienyl-Ligand ist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei Blockcopolymere aus einem oder mehreren polaren oder unpolaren Monomeren aufgebaut sind.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei Homo- und/oder Copolymere mit einer molekularen Uneinheitlichkeit M_w/M_n zwischen 1 bis 2 hergestellt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei 2-Block-Copolymere hergestellt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei 3-Block-Copolymere hergestellt werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei durch Zugabe von Abbruchreagenzien endfunktionalisierte Homo-, Copolymere und/oder Blockcopolymere entstehen.
- 5 8. Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit bimodaler Molmassenverteilungen, wobei in dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 eine weitere Übergangsmetallverbindungen mit oder ohne Donor-Akzeptor-Wechselwirkung eingesetzt wird und die Differenz der beiden Molmassen durch die Zeitdauer variiert werden kann, bei der im Temperaturbereich des Verfahrens nach Anspruch 1 polymerisiert wird.
- 10 9. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 7 erhaltenen Blockcopolymeren zur Herstellung von elastifizierten, schlagzähen Thermoplasten.
- 15 10. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 7 erhaltenen Blockcopolymeren zur Herstellung von Kautschuken mit hoher Rohfestigkeit.
- 20 11. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 7 erhaltenen Blockcopolymeren zur Herstellung von thermoplastischen Elastomeren (TPE) mit einer Schmelztemperatur die größer als +60°C und einer Glasübergangstemperatur die kleiner als +10°C ist.
- 25 12. Verwendung von 3-Blockcopolymeren als thermoplastische Elastomere mit einer Schmelztemperatur die größer als +60°C und einer Glasübergangstemperatur, die kleiner als +10°C ist.
13. Homopolymere erhältlich nach dem Verfahren nach Anspruch 1.
14. Copolymere erhältlich nach dem Verfahren nach Anspruch 1.
- 30 15. Blockcopolymere erhältlich nach dem Verfahren nach Anspruch 1.

16. Polymere und Polymerblends, in denen zur Herstellung die Homo-, Copolymere und/oder Blockcopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 7 eingesetzt werden.

**Verfahren zur Herstellung von Homo-, Copolymeren und/oder
Blockcopolymeren mit Metallocenen mit einer Donor-Akzeptor-
Wechselwirkung nach der lebenden Polymerisation**

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Homo-, Copolymeren und/oder Blockcopolymeren aus 1-Olefinen nach der lebenden Polymerisation, die Verwendung der erhaltenen Homo-, Copolymeren und/oder Blockcopolymeren zur Herstellung von hochwertigen Werkstoffen sowie die Polymere die aus diesen Homo- und/oder Blockcopolymeren entstanden sind.